

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HILDER CALDAS FERREIRA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA
REFORMA AUTO-TÉRMICA DO GLICEROL EM UM
REATOR POROSO NÃO-CONVENCIONAL**

FORTALEZA
2010

HILDER CALDAS FERREIRA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA
REFORMA AUTO-TÉRMICA DO GLICEROL EM UM
REATOR POROSO NÃO-CONVENCIONAL**

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal do Ceará
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. William Magalhães
Barcellos - UFC.

FORTALEZA
2010

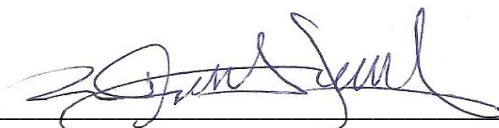
HILDER CALDAS FERREIRA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA
REFORMA AUTO-TÉRMICA DO GLICEROL EM UM
REATOR POROSO NÃO-CONVENCIONAL.**

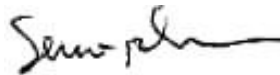
Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 09 de Dezembro de 2010.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. William Magalhães Barcellos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. MSc. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará - UFC

*Pelo imenso esforço e dedicação,
com todo amor,
à minha mãe.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que me deu vida e inteligência, e que me dá força para continuar a caminhada em busca dos meus objetivos.

Ao Professor William, pelo acompanhamento e por todas as orientações passadas para a execução desse trabalho.

Ao Engenheiro Mecânico e companheiro de laboratório Rafael Parente, pelo intenso auxílio durante a construção desse projeto.

Aos Professores Fabiano Fernandes e Hosiberto Batista, do departamento de Eng. Química da Universidade Federal do Ceará, pela ajuda com equipamentos e pelo empréstimo de materiais para execução de experimentos.

Aos membros do Laboratório de Combustão e Energias Renováveis (LACER) do departamento de Eng. Mecânica da Universidade Federal do Ceará, pelo acolhimento durante esse período de desenvolvimento da minha monografia.

A todos meus companheiros de trabalho da Companhia de Bebidas das Américas (AmBev – Filial Aquiraz), pelo aprendizado e pelo companheirismo durante esses dois últimos anos de convívio.

A todos meus amigos da UFC, em especial: *Jader Fernandes, Rodrigo Paschoal, Cícero Jataí e Gabriel Quinderé*, pela grande amizade durante esses cinco anos de vida acadêmica.

Aos meus pais, *João Leite e Diozelina Caldas*, e meus irmãos, *Heder, Odety, Hérica e Helder* pelo apoio incondicional em todas as etapas da minha vida.

A minha companheira, *Carolina Freire* pela paciência e apoio dados nesses últimos anos.

“As Consequências mudam.”

(Autor desconhecido)

RESUMO

O presente trabalho trata do estudo de aproveitamento do glicerol, subproduto resultante do processo de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. Esse substrato requer um processo de purificação relativamente oneroso que inviabiliza sua comercialização, o que tem representado um grande impasse à produção de biodiesel. Alguns grupos de pesquisa têm buscado formas de reuso desse substrato, dentre elas estão a gaseificação, a pirólise e a reforma. Neste contexto, este estudo vem apresentar uma proposta de utilizar o glicerol para a produção de hidrogênio através da reforma auto-térmica em reator poroso não-convencional, onde é empregada a tecnologia da “Combustão em Meios Porosos” (CMP). Esse trabalho se constitui, então, de uma proposta inovadora no seguimento de energias renováveis, em que a CMP é empregada em um reformador auto-térmico aplicado a um combustível líquido (glicerol). Uma análise teórico-experimental foi realizada a partir dos estudos da reação para determinar os parâmetros de operação, como também um estudo experimental a partir de um protótipo preliminar para ensaios de laboratório. Esse protótipo do reator de reforma, construído em escala de laboratório, tem como característica uma câmara de combustão preenchida por um material cerâmico poroso, constituído de esferas de alumina (Al_2O_3), para ocorrer a reação auto-térmica. O estudo experimental se apresentou como extremamente importante para entender o processo e nortear as especificações do protótipo definitivo de pesquisa. A ignição do processo é realizada através de um fio resistivo que envolve o berço poroso de forma a fornecer a energia inicial para a ocorrência da reação. Simulações foram realizadas variando a razão água-glicerol em até 1:3 moles, com razões de equivalência ar-combustível (ϕ) entre 0,2 e 10. Os resultados das simulações indicam uma vantagem da reforma auto-térmica em relação à oxidação parcial, apresentando um aumento da eficiência de conversão glicerol-hidrogênio em até 17%.

Palavras-chave: Biodiesel, Combustão em Meios Porosos, Glicerol, Reforma Auto-Térmica.

ABSTRACT

This work is a study of utilization of glycerol, byproduct from the transesterification process of vegetable oils for biodiesel production. The purification process of that substrate is relatively expensive that makes it non viable economically, and this is the major drawback of the biodiesel production. Some research groups have been seeking ways to reuse of that substrate, such as: gasification, pyrolysis and reforming. In this context, this study presents the proposal of utilizing the glycerol for hydrogen production through auto-thermal reforming in non-conventional porous reactor, where the technology of "Combustion in Porous Media (CMP) is utilized. Thus, this study represents an innovative proposal in the field of renewable energies, in which CMP is employed in an auto-thermal reformer applied to a liquid (glycerol). Theoretical and experimental analyses are carried out from studies of reaction to determine the operation parameters, as well as laboratory tests were conducted in a preliminary experimental prototype. This reformation reactor prototype, built in scale-laboratory scale, has as feature its combustion chamber filled with porous ceramic material, constituted of spheres of alumina (Al_2O_3), to occur auto-thermal reaction. The experimental study has become extremely important to understand the process and to highlight specifications of the final research prototype. The ignition of process is performed through a resistive wire that involves the porous medium in order to provide the initial energy for the reaction occurrence. Simulations were performed varying the water-glycerol ratio up to 1:3 and air-fuel equivalence ratios (ϕ) from 0.2 up to 10. Simulation results have pointed out an advantage of the auto-thermal reforming in relation to the partial oxidation, showing an increase of the hydrogen-glycerol conversion efficiency in up to 17%.

Keywords: Biodiesel, Combustion in Porous Media, Glycerol and Auto-thermal Reforming.

RESUMEN

Este trabajo trata sobre el estudio de la utilización de glicerol, subproducto resultante de la transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel. Este sustrato requiere un proceso de purificación relativamente caro que no permite su comercialización, lo que ha representado un estancamiento importante en la producción de biodiesel. Algunos grupos de investigación han buscado formas de volver a utilizar este sustrato, entre ellos la gasificación, la pirolisis y la reforma. En este contexto, este estudio es presentar una propuesta de utilizar glicerol para producir hidrógeno mediante la reforma auto-térmica en un reactor poroso no convencional, donde es empleada la tecnología de "Combustión en medios porosos" (CMP). Este trabajo está compuesto, entonces, de una propuesta innovadora en la rama de las energías renovables, en que la CMP se emplea en un reformador auto-térmico aplicado a un combustible líquido (glicerina). Un análisis teórico y experimental se lleva a cabo a partir de los estudios de la reacción para determinar los parámetros de funcionamiento, así como un estudio experimental de un prototipo preliminar que es sometido a pruebas de laboratorio. Ese prototipo del reactor de reforma, construido en escala de laboratorio, tiene como característica una cámara de combustión llena de un material cerámico poroso compuesto de esferas de alúmina (Al_2O_3), para que se produzca la reacción auto-térmica. El estudio experimental se presenta como muy importante para entender el proceso y guía de las especificaciones del prototipo final de investigación. El proceso de encendido se realiza mediante un cable resistivo que rodea la base porosa para proporcionar una energía inicial para que se produzca la reacción. Las simulaciones se realizaron variando la relación glicerina-agua en hasta 1:3 moles, con una relación de equivalencia de aire-combustible (ϕ) entre 0,2 y 10. Los resultados de las simulaciones indican una ventaja de la reforma auto-térmica en comparación con la oxidación parcial, presentando un aumento de la eficiencia de conversión de hidrógeno en un 17% de glicerol.

Palabras-claves: Biodiesel, Combustión en Medios Porosos, Glicerina y Reforma auto-térmica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Reação de transesterificação do óleo vegetal.	05
Figura 3.2 - Síntese do Propeno para a Produção de Glicerol.....	08
Figura 3.3 - Os principais setores industriais da utilização da glicerina	08
Figura 3.4 - Desenho esquemático do processo completo de reforma de vapor.....	12
Figura 3.5 - Estabilização da zona de combustão em um queimador poroso inerte.....	18
Figura 3.6 - Estabilização da frente de chama de um queimador radiante	18
Figura 3.7 - Desenho básico de um queimador volumétrico típico	19
Figura 4.1 - Valores da constante de equilíbrio químico (K_p) da reação de WGS em função da temperatura de reação.....	23
Figura 5.1 - Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de oxidação do glicerol.....	27
Figura 5.2 - Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de reforma auto-térmica do glicerol considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.....	29
Figura 5.3 - Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $\phi > 1 \geq \phi$ na reação de oxidação do glicerol.....	33
Figura 5.4 - Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $\phi > 1 \geq \phi$ na reação de reforma auto-térmica do glicerol.....	36
Figura 5.5 - Análise comparativa das temperaturas de chama adiabática da oxidação com a reforma auto-térmica do glicerol.....	37
Figura 6.1 - Arranjo do sistema e componentes em CAD	38
Figura 6.2 - Desenho detalhado do reator em Solid Works 2007	39
Figura 7.1 - Aparato experimental em escala laboratorial.....	42
Figura 7.2 - Configuração básica do protótipo de reator fabricado em laboratório	43
Figura 7.3 - Material isolante térmico (Kaowool).....	44
Figura 7.4 - Resistência elétrica com isolamento de Kaowool.....	44
Figura 7.5 - Partículas de Al_2O_3 utilizadas como meio poroso do protótipo do projeto..	45

Figura 7.6 - Instrumentos de monitoramento e controle	46
Figura 8.1 - Estado do reator após a mini-explosão durante experimento.....	49
Figura 8.2 - Perfil de temperatura ao longo do comprimento do protótipo para diferentes tempos de operação.....	50
Figura A1 - Equipe de estudantes pesquisadores envolvidos no projeto.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades Físico-Químicas do Glicerol	09
Tabela 3.2 - Propriedades de materiais empregados em queimadores porosos.....	14
Tabela 5.1 - Coeficientes dos produtos da reação de oxidação do glicerol em função da razão de equivalência.....	30
Tabela 5.2 - Coeficientes dos produtos da reação de reforma auto-térmica do glicerol em função da razão de equivalência.....	30
Tabela 7.1 - Custo de fabricação do protótipo do projeto	47

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1 – Reação de reforma a vapor de um hidrocarboneto qualquer	11
Equação 3.2 – Reação de Water Gas Shift (WGS)	11
Equação 3.3 – Oxidação parcial de um hidrocarboneto qualquer	12
Equação 3.4 – Reação de reforma auto-térmica de um hidrocarboneto qualquer	12
Equação 3.5 – Reação de pirólise do glicerol	13
Equação 4.1 - Razão de equivalência ar-combustível	21
Equação 4.2 – Reação de combustão de hidrocarbones para $\phi \leq 1$	21
Equação 4.3 – Reação de combustão de hidrocarbones para $\phi > 1$	21
Equação 4.4 – Constante de equilíbrio para a reação de WGS	22
Equação 4.5 – Cálculo do Kp em função da energia livre de Gibbs	22
Equação 4.6 – Cálculo da variação da energia livre de gibbs para a reação de WGS	23
Equação 4.7 – Equação de conservação de energia para o sistema estudado	24
Equação 4.8 – Equação de conservação de energia para um sistema aberto	24
Equação 5.1 – Reação de combustão do glicerol para $\phi \leq 1$	25
Equação 5.2 – Reação de combustão do glicerol para $\phi > 1$	26
Equações (5.3) (5.4) (5.5) (5.6) e (5.7) – Balanços atômicos dos componentes para a oxidação do glicerol	26
Equação 5.8 – Equação do segundo grau característica da oxidação para a resolução do balanço atômico de cada componente	26
Equação 5.9 – Reação de reforma auto-térmica do glicerol para $\phi \leq 1$	28
Equação 5.10 – Reação de reforma auto-térmica do glicerol para $\phi > 1$	28
Equações (5.11) (5.12) (5.13) (5.14) e (5.15) – Balanços atômicos dos componentes para a reforma auto-térmica do glicerol	28
Equação 5.16 – Equação do segundo grau característica da reforma auto-térmica do glicerol para a resolução do balanço atômico de cada componente	29
Equação 5.17 – Entalpia dos produtos para a oxidação do glicerol para $\phi \leq 1$	32

Equação 5.18 – Entalpia dos reagentes para a oxidação do glicerol para $\phi \leq 1$	32
Equação 5.19 – Variação de entalpia para a oxidação do glicerol para $\phi \leq 1$.....	32
Equação 5.20 – Variação de entalpia para a oxidação do glicerol para $\phi > 1$.....	33
Equação 5.21 – Entalpia dos produtos para a reforma auto-térmica do glicerol para $\phi \leq 1$	34
Equação 5.22 – Entalpia dos reagentes para a reforma auto-térmica do glicerol para $\phi \leq 1$	34
Equação 5.23 – Variação de entalpia para a reforma auto-térmica do glicerol para $\phi \leq 1$	35
Equação 5.24 – Variação de entalpia para a reforma auto-térmica do glicerol para $\phi > 1$	35

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE EQUAÇÕES	iv
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.....	01
Capítulo 2 – OBJETIVOS.....	04
Capítulo 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	05
3.1. O Biodiesel	05
3.2. O Glicerol.....	07
3.2.1. Características Físico-Químicas do Glicerol.....	09
3.2.2 Cuidados com a Utilização do Glicerol como Combustível.....	10
3.3. Reforma Auto-térmica.....	11
3.4. Combustão em Meios Porosos.....	13
Capítulo 4 – METODOLOGIAS.....	20
4.1. Visão Geral do Processo.....	20
4.2. Determinação de Parâmetros da Reação.....	20
4.2.1 Razão de Equivalência da Reação de Oxidação.....	21
4.2.2 Cálculo da Constante de Equilíbrio Químico da Reação de WGS.....	22
4.3. Temperatura de Chama Adiabática da Reação.....	24
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5.1. Influência da Razão de Equivalência Sobre a Conversão de H₂.....	25
5.1.1. Oxidação do Glicerol.....	25
5.1.2 Reforma Auto-Térmica do Glicerol.....	27
5.1.3 Discussões.....	29
5.2 Influência da Razão de Equivalência Sobre a Temperatura de Chama Adiabática da Reação.....	31
5.2.1. Oxidação do Glicerol.....	31
5.2.2 Reforma Auto-Térmica do Glicerol.....	34
5.2.3 Discussões.....	36

Capítulo 6 – PROJETO BÁSICO DO REATOR.....	38
6.1. Concepção de Projeto do Reator.....	38
6.2. Arranjo de Sistemas e Componentes.....	38
6.3. Aparato Experimental.....	39
6.4. Princípio de Funcionamento.....	40
Capítulo 7 – PROJETO CONSTRUTIVO (PROTÓTIPO).....	41
7.1. Fabricação de Componentes.....	41
7.2. Protótipo Preliminar (Experimental).....	43
7.3. Instrumentos de Monitoramento e Controle.....	45
7.4. Custo de Fabricação do Protótipo.....	46
Capítulo 8 – ENSAIOS EM LABORATÓRIO	48
8.1. Testes Preliminares do Protótipo Preliminar.....	48
8.1.1 Dificuldades Encontradas Durante os Testes Experimentais.....	48
8.1.2 Perfil de Temperatura do Protótipo em Operação.....	49
Capítulo 9 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	51
Capítulo 10 – REFERÊNCIAS.....	52
ANEXOS.....	55

1. Introdução

Atualmente, o principal meio de obtenção de energia é através da combustão de derivados do petróleo, do carvão e do gás natural. A utilização de combustíveis provenientes do petróleo se estende desde o início do século XX, em substituição à madeira, aos metais, e até mesmo ao concreto, iniciando, assim, a era da petroquímica (MOTA, 2006). A diversidade de utilização dessa fonte não-renovável de energia é bastante abrangente, desde os combustíveis automotivos, produtos químicos, até o plástico.

No entanto, a crescente demanda mundial por fontes de energia, as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento sócio-econômico mais intenso, sobretudo em países emergentes, têm gerado discussões e incentivos a utilização de energias renováveis, que tenham o potencial de substituir, ao menos de forma parcial, as fontes de energia não-renováveis.

A preocupação quanto à diminuição da utilização de combustíveis fósseis não se dará somente pela escassez das reservas de óleo, mas também pela redução da capacidade ambiental do planeta de absorver os gases oriundos de sua combustão. O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que depende da combustão de derivados do petróleo como gasolina e óleo diesel.

De toda energia primária consumida no mundo em 1999, 43% veio do petróleo, e desta parcela, 58% destinou-se ao setor de transporte. Em 2003, cerca de 50% da energia consumida no país provieram de fontes fósseis, como óleo e seus derivados. O transporte foi a origem de praticamente metade desse total.

As crescentes emissões de dióxido de carbono (principal componente culpado por aproximadamente 55% do efeito estufa antropogênico) oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Se nenhuma ação for realizada para conter esse aquecimento global, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar de forma drástica toda a vida terrestre.

Nesse contexto biodiesel tornou-se um combustível alternativo atraente por causa dos benefícios ambientais, como a redução das emissões de monóxido de carbono e dióxido de carbono em relação ao diesel comum (National Biodiesel Board, 2004). Sob o aspecto ambiental, a utilização do biodiesel reduz significativamente as emissões de poluentes na

atmosfera, quando comparado ao óleo diesel, atingindo cerca 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa (ROSA et al, 2003).

Com o exponencial crescimento da produção de biodiesel no Brasil, grandes volumes de glicerol também serão produzidos, resultantes do processo de transesterificação do óleo vegetal, tornando-se um grande desafio para pesquisas relacionadas à área da “gliceroquímica”. O principal objetivo dessas pesquisas é apresentar um novo modo de aproveitamento econômica e ecologicamente viável desse substrato a partir de glicerol proveniente da reação de transesterificação da biomassa para a produção de biodiesel.

Em 2003, Tyson relatou que o mercado do glicerol ficará cada vez mais limitado, pois o aumento da produção de biodiesel poderá despencar o preço do litro de glicerol de US\$ 1/litro para US\$ 0,7/litro até o final desse ano. Além disso, o glicerol é considerado uma das 12 moléculas-chave mais promissora a serem utilizadas em futuras bio-refinarias.

O principal insumo é a soja, já que o país é um dos grandes produtores mundiais do grão e, em 2003, ocupou o primeiro lugar em exportação de oleaginosas como mamona, dendê, algodão e soja. No entanto, o Brasil, país de grande biodiversidade, muito rico em oleaginosas, muitas das culturas que estão sendo destinadas à produção de biodiesel, ainda estão direcionadas principalmente a fins alimentícios.

Há um grande potencial de fontes de matérias-primas de biodiesel a serem exploradas, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes, como em relação ao aproveitamento energético do óleo residual proveniente da alimentação, resíduos de certos processos, e ainda oleaginosas com grande potencial de aproveitamento para a produção de biodiesel que ainda não são exploradas e amplamente conhecidas.

A utilização da biomassa como fonte de produção de biocombustíveis, trás consigo uma série de benefícios para o meio ambiente e a sociedade produtora, entre estes benefícios, podem se destacar: desenvolvimento agrícola e social da região produtora, diminuição de emissão dos gases do efeito estufa, além de ser uma alternativa viável à utilização de combustíveis tradicionais oriundos do petróleo.

Recentemente, a biomassa vem sendo prospectada como o elemento potencial capaz de acelerar a produção de hidrogênio, como combustível alternativo moderno, ecológico e eficiente, prioritariamente aplicável à geração de energia descentralizada. Uma vez que a biomassa é renovável e consome o CO₂ da atmosfera durante o crescimento, ela pode representar um pequeno impacto ambiental líquido em base de CO₂, em relação aos combustíveis fósseis.

Este trabalho apresenta uma solução viável para a destinação dessa forte oferta de glicerol proveniente da indústria do biodiesel, a partir da aplicação da tecnologia de “Combustão em Meios Porosos” a reforma auto-térmica do glicerol a fim de produzir hidrogênio. Para a realização do trabalho, foi projetado, construído e testado um protótipo preliminar de um reator poroso com o objetivo de estudar o comportamento do sistema reacional. Além da parte experimental foram realizadas simulações do processo de conversão de hidrogênio.

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo da produção de hidrogênio a partir da reforma auto-térmica do glicerol em um reator poroso não convencional.

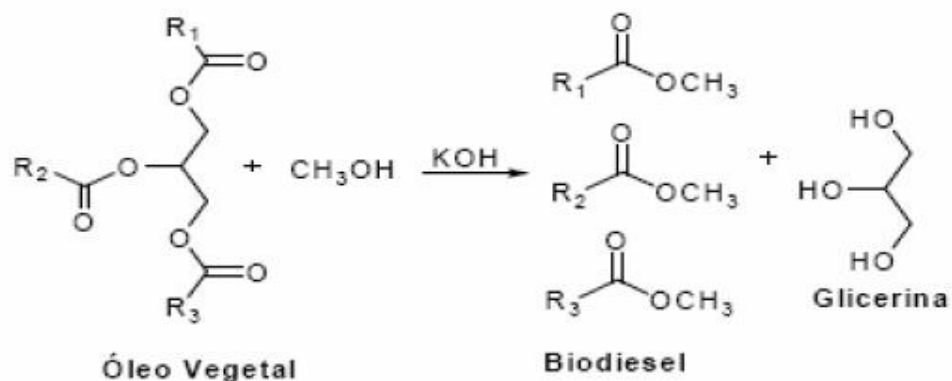
Objetivos específicos:

- Verificar o comportamento da combustão de filtração (CMP), utilizando-se um combustível líquido.
- Dimensionar e construir um reator poroso não-convencional, que se adeque às condições de reação.
- Realizar um modelamento simplificado e comparar oxidação e reforma auto-térmica do glicerol, apresentando vantagens da segunda em relação à primeira.
- Buscar fundamentação teórica sobre a decomposição do glicerol e produção de acroleína.
- Realizar testes preliminares de reforma do glicerol levantando dificuldades e falhas operacionais.

3. Fundamentação Teórica

3.1. O Biodiesel

Em setembro de 2003, através da portaria 225, a Agência Nacional do Petróleo do Brasil (ANP), definiu o biodiesel como o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam às especificações determinadas para evitar danos aos motores. Esse biocombustível é obtido através da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação, conforme a Figura 3.1.



(MOTA, 2006).

Figura 3.1: Reação de transesterificação do óleo vegetal.

Os produtos da reação química são um éster (biodiesel) e um glicerol. No caso da utilização de insumos ácidos, como esgotos sanitários ou ácidos graxos, a reação é de esterificação e não há formação de glicerol, mas de água simultaneamente ao biodiesel.

Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, conforme demonstraram as experiências realizadas em diversos países (ROSA *et al.*, 2003), o que possibilita a utilização destes ésteres em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).

A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente os de baixo peso molecular, sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico. Freedman *et al* (1986), demonstraram que a reação com o metanol é tecnicamente mais viável economicamente do que com etanol. O etanol pode ser utilizado desde que anidro

(com teor de água inferior a 2%), visto que a água atuaria como inibidor da reação. Entretanto, a rota de transesterificação etílica resulta em um biodiesel mais eficiente quanto ao aspecto ambiental, considerando a destinação final em motores de combustão interna.

A separação da glicerina obtida como subproduto, no caso da síntese do éster metílico é resolvida mediante simples decantação, bem mais facilmente do que com o éster etílico, processo que requer um maior número de etapas.

Quanto ao catalisador, na reação podem utilizados os do tipo ácido ou alcalino ou, ainda, pode ser empregada a catálise enzimática. Entretanto, geralmente a reação empregada na indústria é feita em meio alcalino, uma vez que este apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que o meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos.

Por outro lado, os triglicerídeos precisam ter acidez máxima de 3%, o que eleva seus custos e pode inviabilizar o processo em países onde o óleo diesel mineral conta com subsídios cruzados, como no Brasil.

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, implantado em 2004, alcançou as metas previstas quanto à produção de biodiesel, até mesmo antecipando-as. Desde 1º de julho de 2009, o diesel vendido nos postos de abastecimento no Brasil tem 4% de biodiesel (a mistura B4), etapa programada para entrar em vigor apenas no ano corrente. A antecipação aumentou a demanda do biodiesel puro em cerca de 400 milhões de litros por ano.

Dessa forma, o consumo nacional de biodiesel puro (B100) passou de 1,5 bilhão de litros para quase 1,9 bilhão de litros/ano. No final de junho de 2009, a Agência Nacional de Petróleo (ANP), anunciou que a mistura B5 seria implementada em 2010, três anos antes da previsão original. Ou seja, a produção de glicerina está crescendo exponencialmente, abarrotando cada vez mais o mercado e “obrigando” os pesquisadores a desenvolverem alternativas viáveis para o tratamento desse sub-produto do biodiesel.

O programa do biodiesel começou sem contar com especificações oficiais nem com uma diretriz quanto às matérias-primas a processar. Até a discussão sobre a rota metílica ou etílica foi ignorada inicialmente, com a atual preferência pela primeira. Hoje, a soja representa 85% da matéria-prima consumida e o restante é obtido principalmente de gorduras animais. O planejamento, falho do berço, também deixou ao relento a glicerina. A produção de cada 90 metros cúbicos de biodiesel é acompanhada por 10 metros cúbicos de glicerina pura (pouco mais de 10% do volume de biodiesel produzido).

Dessa forma, considerando a mistura B4, em um ano serão produzidos 1,9 milhões de metros cúbicos de biodiesel e 210 mil metros cúbicos de glicerina. Ou, aproximadamente, 260 mil toneladas a procurar um destino, embora se saiba que há perdas a considerar, além do fato de parte da glicerina de biodiesel ser consumida na forma de energia nas próprias usinas.

Além disso, também ocorrem lançamentos criminosos nos cursos d'água, como já se verificou nos estados do Ceará e da Bahia. Este número indica que a comercialização do biodiesel só será viabilizada nacionalmente, se o volume de glicerina produzida tiver um destino econômica e ambientalmente sustentável, agregando assim, valor a cadeia produtiva do biodiesel.

3.2. O Glicerol

Em 1779, Scheele produziu o glicerol pela primeira vez, a partir do aquecimento de uma mistura de azeite de oliva com óxido de chumbo e batizou a produto obtido como “o doce princípio das gorduras”. A partir daí, outras rotas de produção comercial de glicerol em larga escala de foram implantadas mercado.

Em 1949, passou a produzir-se glicerol comercialmente pela síntese de propeno, como podemos observar na figura 3.2. Esta síntese consiste na cloração a altas temperaturas, envolvendo radicais livres como intermediários, para formar o cloreto de alila, e este por sua vez, reage com ácido hipocloroso dando um produto de adição a dupla ligação (halodrina) e então esse composto é tratado com um excesso de base, o que leva a produção de glicerol. Esta rota corresponde atualmente a 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, porém muitas unidades estão sendo desativadas devido à grande oferta de glicerol oriunda da produção de biodiesel.

Estima-se que a produção mundial de glicerol alcançará 1,2 milhões de toneladas por volta de 2012, devido ao aumento exponencial da produção de biodiesel (MOTA *et al.*, 2009).

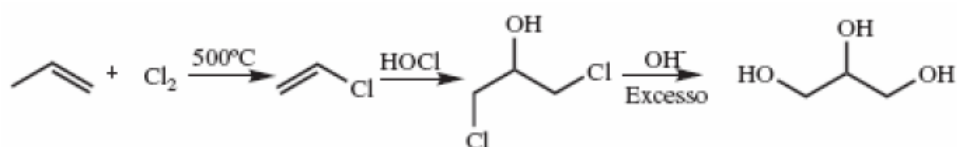


Figura 3.2: Síntese do Propeno para a Produção de Glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

Quando se fala em “*glicerol*”, está se levando em consideração apenas o composto 1,2,3-propanotriol puro, obtido industrialmente. Já o termo “*glicerina*” aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente contendo pelo menos uma porcentagem de 95% de glicerol em sua composição. Inúmeros tipos e especificações de glicerina estão disponíveis no mercado, sendo que as diferenças estão na quantidade de glicerol encontrado e/ou outras características como: impurezas, cor e odor (KNOTHE *et al.*, 2006).

Quanto a esses aspectos, existem dois principais tipos de glicerina: A “*glicerina loira*”, originada do processo de produção de biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para a neutralização do catalizador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo de transesterificação do óleo vegetal. Essa glicerina geralmente contém cerca de 80% de glicerol em sua composição, sendo o resto formado por água, álcool e sais dissolvidos. O segundo tipo de glicerina é a glicerina purificada (grau USP ou glicerina farmacêutica), utilizada principalmente nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos e medicamentos em geral. A figura mostra a distribuição percentual das aplicações mais usuais da glicerina (MOTA *et al.*, 2009).

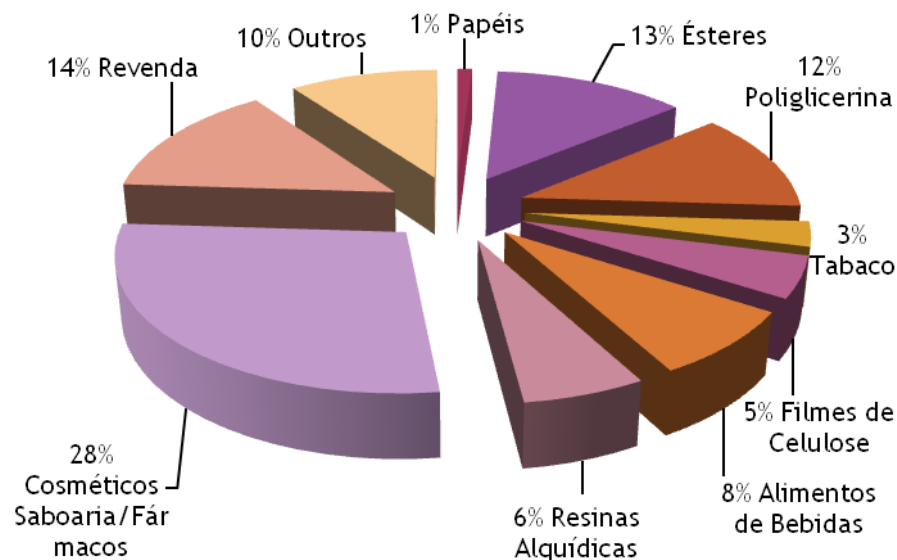


Figura 3.3: Os principais setores industriais da utilização da glicerina. (MOTA *et al.*, 2009).

Ainda há uma grande confusão na sociedade brasileira (fora do meio acadêmico) no que se refere ao conhecimento da potencialidade do subproduto do biodiesel como fonte alternativa de energia.

3.2.1. Características Físico-Químicas do Glicerol

O glicerol destaca-se por ser um líquido oleoso, incolor, altamente viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções, pouco solúvel em éter, acetado de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos. (LÓPES *et al.*, 1999). É higroscópico, inodoro e seu teor máximo de água chega aos 0,5% (KIRK OTHMER, 2007).

Há risco de explosão quando em contato com agentes oxidantes fortes, tais como: trióxido de cromo, cloreto de potássio e permanganato de potássio (KIRK OTHMER, 2007).

Algumas outras propriedades físico-químicas desse composto podem ser vistas na tabela a seguir:

Tabela 3.1 – Propriedades Físico-Químicas do Glicerol.

Massa Molar	92,09 Kg/Kmol
Densidade (25 °C)	1262 Kg/m ³
Índice de Refração (20 °C)	1,4723 min
pH (sol 10%)	6,5 – 7,5
Ponto de Ebulição (101,3 KPa)	290 °C
Ponto de Fusão	18 °C
Tensão Superficial (20 °C)	63,4 x 10 ⁻³ N/m
Calor Específico (99,94% Glicerol)	2,435 J/g
Calor de Evaporação (25 °C)	88,12 J/mol
Calor de Dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de Formação	667,8 KJ/mol
Condutividade Térmica	0,28 W/(mK)

Fonte: MORRISON, 1994; JACKOBSON *et al.*, 1989; LOPES *et al.*, 1999.

3.2.2 Cuidados com a Utilização de Glicerol como Combustível

Reações em que se utiliza o glicerol seja, ele puro (1,2,3-propanotriol) ou em forma de glicerina (impuro), apresentam algumas dificuldades no que se diz respeito às

propriedades do combustível e à formação de compostos intermediários com toxicidade elevada, causando risco à saúde de quem manipula essas reações.

Por tratar-se de um composto que apresenta uma quantidade grande de impurezas como sais, água, álcool, biomassa (óleo reagente) e até mesmo o próprio biodiesel, que aumenta a variedade de produtos formados e diminui a seletividade da reação de reforma auto-térmica, dificultando assim a formação de Hidrogênio gasoso. Outro problema do glicerol é a sua alta viscosidade e o alto ponto de ebulição, o que faz com que seja necessário um pré-aquecimento do combustível para que haja uma melhor fluidez na alimentação do reator e bastante energia seja solicitada para sua transformação em vapor. Contudo, esses não são os principais problemas presentes nesse tipo de reação. A formação de uma substância altamente tóxica aos humanos chamada de acroleína acontece se a reação não for conduzida da forma correta.

A formação da acroleína ocorre quando a reação é conduzida a temperaturas mais baixas, de aproximadamente 650°C (DEMIRBAS, 2008). Até temperaturas de aproximadamente 750°C ainda há uma pequena formação da substância na parte líquida dos produtos. Logo, uma grande restrição imposta ao processo é essa alta temperatura de reação, o que é bem difícil de ocorrer nos gases de escape que são utilizados na reação. A acroleína produz irritação do trato respiratório, aumenta a resistência das vias aéreas e o volume tidal (volume pulmonar) e diminui a frequência respiratória. Exposições ao vapor de acroleína em concentrações tão baixas como 10 ppm podem levar a edema pulmonar e morte. A inalação pode também causar uma reação asmática em indivíduos sensíveis (DEMIRBAS, 2008).

Como se pode perceber deve-se haver um grande cuidado no processo, pois pode ocorrer tanto o comprometimento do funcionamento do motor que está utilizando os produtos da reação de gaseificação como a saúde das pessoas envolvidas no processo.

3.3. Reforma Auto-Térmica

Existem três principais tipos de reforma atualmente difundidos: i) o processo de reforma a vapor, caracterizado pela adição de vapor de água ao combustível, sendo que é uma reação endotérmica por natureza; ii) o processo de reforma por oxidação parcial, que é o processo de combustão com mistura ar-combustível ultra-rica, ou seja, uma pequena quantidade de oxigênio é adicionada ao combustível (oxidação parcial), logo caracteriza-se como uma reação exotérmica; e iii) o processo de reforma auto-térmica, caracterizado pela

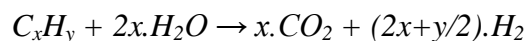
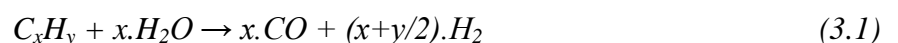
composição dos métodos de reforma mencionados, ou melhor, ocorrência de uma reforma a vapor de água em paralelo com uma oxidação parcial do combustível numa mesma câmara de reação, logo é uma reação auto-sustentável termicamente. Sumarizando essa explicação, pode-se definir os processos de reforma como:

- Reforma a vapor: Combustível + Vapor d'água + Calor
- Reforma por oxidação parcial: Combustível + O₂ (Parcial)
- Reforma auto-térmica: Combustível + O₂ (Parcial) + Vapor d'água

Os principais combustíveis utilizados são hidrocarbonetos (Metano (GN), GLP e Gasolina) e Álcoois (Metanol e Etanol). Entretanto, o Objetivo desse estudo teórico-experimental é justificar a viabilidade do glicerol enquanto combustível, propício à produção de hidrogênio por meio do processo de reforma auto-térmica.

Com base nisso, justifica comentar os métodos acima mencionados, comumente empregados na produção de hidrogênio, que podem ser representados de forma simplificada pelas reações globais:

- Reforma a vapor e Reação de deslocamento de gás de água (Water Gas Shift):



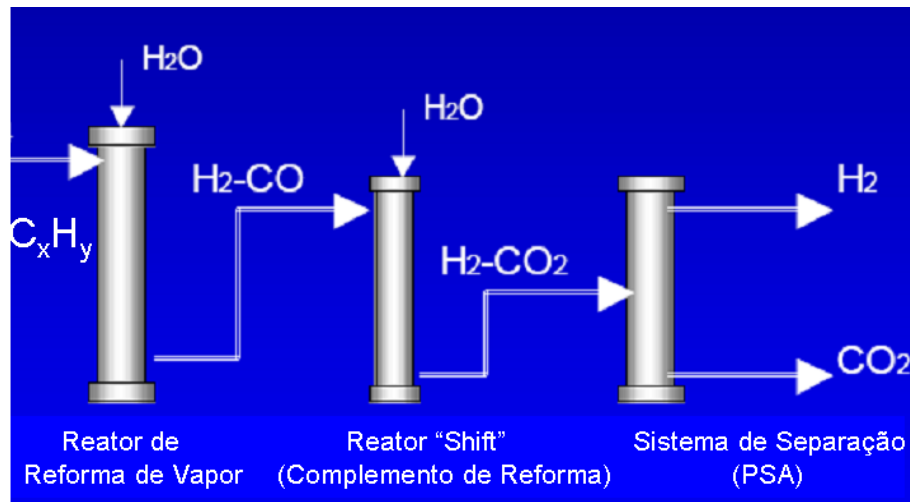


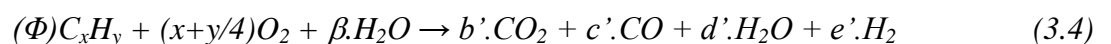
Figura 3.4: Desenho esquemático do processo completo de reforma de vapor.

A ocorrência das reações (3.1) e (3.2) em conjunto, dão origem ao que se conhece como reforma a vapor de água, tendo em vista a adição de água ao combustível, o que maximiza a produção de hidrogênio.

- Reação de oxidação parcial:



- Reação Auto-Térmica:



O método da reforma auto-térmica (Eq. 3.4), em princípio, é a combinação dos dois métodos, a reforma por vapor de água (Eq. 3.1 e 3.2) e a oxidação parcial (Eq. 3.3) e, num mesmo reator (Pasel *et al.*, 2004). A combinação dos dois tipos de reações leva a uma auto-suficiência energética do reator, já que se tem uma reação endotérmica (reforma a vapor) associada à uma reação exotérmica (oxidação) acontecendo simultaneamente no leito reativo. Consequentemente os valores dos coeficientes estequiométricos são diferentes da oxidação parcial pela inclusão da água ao processo de combustão, entretanto é esperado que seja aumentada a produção do hidrogênio devido a esse fato.

As vantagens disso seriam, além da alta eficiência esperada, a compactação do sistema gerador de hidrogênio, pelo fato do próprio reator suprir a quantidade de calor

necessária à reação, dispensando o comumente aquecimento externo empregado nos reformadores com vapor. Com isso, podem-se desenvolver unidades de pequeno porte autônomas para produção descentralizada em pequena escala, o que é inviável aos reatores de reforma de vapor.

Aproveitamento de Biomassa para Geração de Hidrogênio

Esses métodos anteriormente mencionados, em princípio, podem ser aplicados a biomassa para produção de hidrogênio, muito embora tenha sido apenas empregado em biomassa gasosa, como é o caso do biogás. Para a biomassa líquida não se tem disponibilidade de literatura específica para essa aplicação, entretanto quanto à biomassa sólida, existem inúmeros tipos de reatores apropriados a esse fim, que basicamente se constitui na gaseificação, a qual pode ser por fluxo de vapor ou de ar, logo se assemelha bastante aos métodos mencionados, até então. Entretanto, no caso da gaseificação a ar, existem processos intermediários, como redução e pirólise, junto à combustão. Por essa razão é apresentado a seguir a reação global da pirólise de forma simplificada.

- Reação de decomposição do glicerol por ação da temperatura (pirólise);



Os maiores constituintes dos compostos formados na decomposição térmica do glicerol são o monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono. A mistura gasosa resultante desse processo também contém em pequenas proporções compostos como o metano e alcoóis de cadeia curta como o metanol e o etanol.

3.4. Combustão em Meios Porosos

A CMP é basicamente a reação ocorrendo nos interstícios de um material poroso (inerte ou catalítico). Esse material preenche a câmara do reator total ou parcialmente, mudando significativamente os fenômenos presentes no processo.

O meio poroso, que pode ser constituído de diferentes materiais: alumina, quartzo, carbetto de silício, etc. (KAVIANY, 1995), modifica os efeitos de convecção e radiação de

calor dentro da câmara e introduz um outro processo de transferência de calor, a condução. A condutividade térmica e capacidade calorífica do meio poroso são características importantes.

Um queimador poroso construído com um material com maior condutividade tende a ter uma maior recirculação de calor do que um construído com material de baixa condutividade. Na tabela a seguir são mostradas algumas propriedades de materiais empregados na combustão de filtração.

Tabela 3.2: Propriedades de materiais empregados em queimadores porosos.

(MÖbAUER S. *et al*, 1999).

Material	Condutividade, W/mK		Temperatura máxima de operação, °C	Emissividade a 2000K
	a 20°C	a 1000°C		
Al ₂ O ₃	30	5	1700	0,28
SiC	150	20	1300	0,8 a 0,9
ZrO ₂	2 a 5		2300	0,31

Como um processo internamente auto-organizado de recuperação de calor, a combustão de misturas ar-combustível pré-misturadas em meio poroso, difere significativamente da chama homogênea. Esta diferença pode ser atribuída a dois principais fatores: a superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso, que resulta em eficiente transferência de calor entre o gás e o sólido, e o processo de mistura intensa durante o escoamento dos gases no meio poroso que aumenta a difusão efetiva na fase-gás (ZHDANOK *et al.*, 1995).

Uma intensa transferência de calor intersticial proporciona um baixo grau de não-equilíbrio térmico entre a fase-gás e fase-sólida, resultando em acoplamento da onda térmica com a de reação. Esta situação geralmente corresponde a um baixo regime de velocidade de propagação da onda de combustão, de acordo com a classificação dada por (BABKIN 1993). A reação ocorrendo no meio poroso funciona como um processo de recuperação de calor em que parte da energia, que seria normalmente liberada pela exaustão com os gases de descarga, é recirculada na câmara do reator através do berço poroso.

A matriz porosa atua no processo como um armazenador de calor, recirculando-o para o fluxo de fluido de operação que está chegando à zona de reação. Ele armazena essa

energia, da qual parte é absorvida por condução e radiação em regiões próximas a zona de reação, e parte é transportada por convecção através dos gases de combustão que, ao passar por um meio poroso de alta capacidade térmica, realiza um processo de intensa transferência de calor (KENNEDY *et al.*, 1995; CONTARIN *et al.*, 2003a). Com o calor sendo armazenado na câmara, a temperatura dos gases de descarga fica mais baixa e, conseqüentemente, a eficiência térmica do sistema passa a ser elevada. Com o armazenamento de calor no meio poroso, tem-se uma energia de ativação suficiente para queimar misturas ultra-pobres ou ultra-ricas, o que seria impossível em reatores e queimadores convencionais (BARCELLOS, 2003; CONTARIN *et al.*, 2003b e 2004; KENNEDY *et al.*, 2000).

O método da oxidação parcial utilizando um meio poroso como o ambiente da reação tem sido aplicado como um recurso para se trabalhar com hidrocarbonetos leves e com biomassa, podendo ser esse meio inerte ou catalítico. A oxidação parcial em reator poroso (super adiabático) difere pouco da oxidação parcial convencional, apenas ela torna-se mais ampla em termos razão de equivalência.

A tecnologia da CMP aplicada à geração de hidrogênio torna-se então promissora pelas temperaturas mais elevadas da reação que tendem a beneficiar a velocidade e eficiência de conversão do combustível. Nos reatores super adiabáticos, o nível de temperatura de operação fica normalmente entre 1400 e 1750 K, dependendo da razão de equivalência e da velocidade do escoamento da mistura que entra no reator (DRAYTON *et al.*, 1998; BARCELLOS *et al.*, 2009).

Os queimadores pré-misturados utilizam controles complexos para restringir as emissões, em contrapartida, a Combustão de Filtração favorece um projeto simples de reator que promove a formação típica de um perfil de temperatura trapezoidal centralizado no queimador, operando no regime superadiabático para misturas ultra-pobres. Essas propriedades resultam em uma baixa temperatura-característica de menos de 1600 K, que propicia emissões ultra-baixas de NO_x e CO.

Os ganhos esperados em se aplicar essa tecnologia (CMP) no projeto de geração de hidrogênio a partir da reforma auto-térmica do glicerol proveniente do biodiesel, são os seguintes:

- Estabilidade da reação devido ao fato do combustor superadiabático funcionar como um trocador de calor na extremidade superior e a porção líquida na extremidade inferior, mantendo a reação confinada no interior do combustor;

- Possibilidade de maior compactidade do reator;
- O leito poroso pode funcionar como um armazenador e reciclador de energia, permitindo a operação com razões equivalência além dos limites dos reatores convencionais;
- O leito poroso pode melhorar a eficiência de troca de calor entre a fonte quente e o fluido de reação;
- O leito poroso pode aumentar a eficiência de conversão da biomassa em hidrogênio.

Queimadores Porosos

Pesquisas no campo de combustão de filtração atribuem uma classificação quanto ao tipo de queimador utilizado para determinada aplicação (TRIMIS *et al.*, 1997). Queimadores com combustão transiente e propagação da chama em meio poroso inerte, com transferência de calor no berço poroso com (CONTARIN *et al.*, 2003a, 2003b; BARCELLOS *et al.*, 2003, 2006; CONTARIN, 2001) ou sem extração de calor (HOFFMANN *et al.*, 1997), com superfície radiante (RUMMINGER *et al.*, 1996; TONG; SATHE, 1991), com combustão superadiabática em meios porosos (HANNAMURA *et al.*, 1993; KENNEDY *et al.*, 1995), e também com conversão química catalítica em meios porosos (ROSTRUP-NIELSEN, 1994; ROBBINS *et al.*, 2003) são alguns tipos comumente empregados nesse tipo de tecnologia.

São utilizados também tipos de queimadores cujo meio poroso é consumível durante a reação de combustão, os quais são nomeados queimadores consumíveis. As principais vantagens da combustão em regime permanente em meios porosos inertes são descritas a seguir:

- i. A superfície interna altamente desenvolvida do meio poroso resulta em uma alta transferência de calor entre a fase gás e o meio poroso (situação de quase-equilíbrio ou não-equilíbrio térmico) (CONTARIN, 2001; TRIMIS *et al.*, 1997);
- ii. Velocidades de combustão mais altas (potência específica alta);

iii. Resfriamento da zona de reação (emissões de NO_x baixas);

iv. A alta capacidade térmica do meio poroso assegura um processo de combustão extremamente estável em função das variações da carga térmica e razões de equivalência pobres além dos limites de inflamabilidade.

Os dois tipos mais comuns de queimadores porosos utilizados atualmente são o radiante e o volumétrico.

i. *Queimadores Radiantes:*

Os queimadores porosos têm sido testados com diversos tipos de materiais compondo seu leito. As propriedades de transferência de calor no meio poroso dependem da forma e estrutura das propriedades do material que está sendo utilizado. De acordo com Trimis *et al.* (1997) a forma estrutural afeta a transferência de calor radiativa pela espessura óptica, a transferência de calor condutiva pelas superfícies de contato e/ou ligações do material sólido na estrutura porosa, e a convectiva, pela porosidade e na forma do escoamento resultante. O material sólido, afeta a transferência de calor devido a suas propriedades materiais, como a condutividade e emissividade térmicas.

Com o intuito poder operar um queimador de meio poroso inerte desde a ignição, estabilização e operação, em condições de regime permanente, é necessário que a estabilização da região da combustão seja feita em uma posição definida na matriz porosa. No estudo realizado por Trimis *et al.* (1997) há uma correlação do número de Peclet (Pe) com uma determinada posição do queimador para a estabilização da combustão.

A Figura que se segue mostra um desenho com a configuração de um queimador poroso inerte.

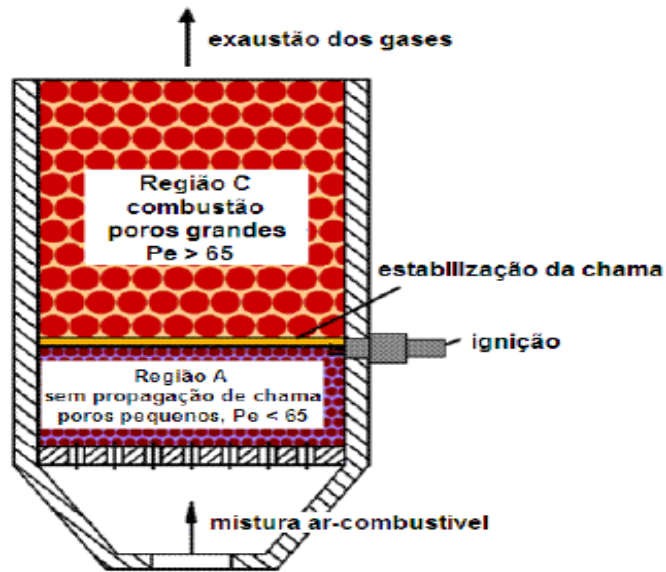


Figura 3.5: Estabilização da zona de combustão em um queimador poroso inerte.

(Adaptado de TRIMIS *et al.*, 1997)

A figura a seguir demonstra experimentalmente a estabilização da frente de chama da matriz cerâmica inerte de um queimador poroso radiante.



Figura 3.6: Estabilização da frente de chama de um queimador radiante.

(TRIMIS *et al.*, (1997)

ii. Queimadores Volumétricos:

Os queimadores volumétricos podem ou não conter trocadores de calor inseridos no meio poroso para extração de calor, constituindo assim um equipamento bastante compacto.

O dimensionamento deste tipo de queimador está caracterizado por sua estabilidade operacional a baixas razões de equivalência, o que lhe permite atuar em uma ampla faixa de potência. Camadas de isolamento de fibra cerâmica envolvem a região onde ocorre a combustão. A figura 3.7 mostra o desenho básico de um queimador volumétrico típico.

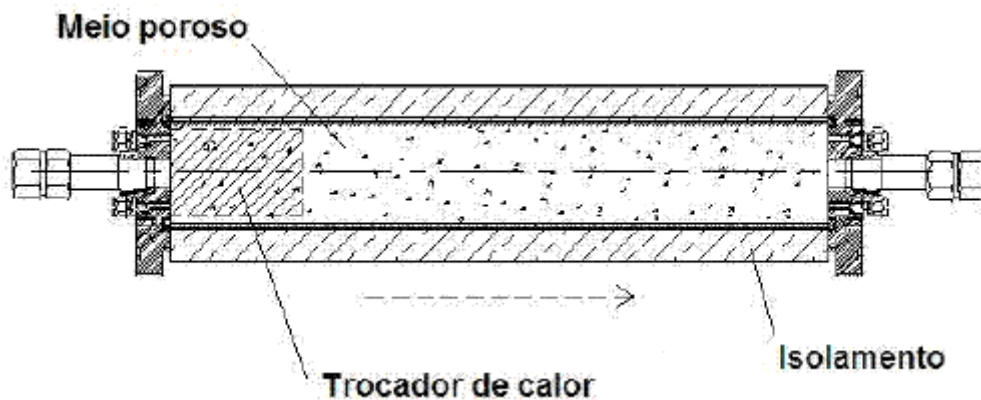


Figura 3.7: Desenho básico de um queimador volumétrico típico.

4. Metodologias

4.1. *Visão Geral do Desenvolvimento do Estudo*

O trabalho aqui apresentado pode ser dividido em 4 fases de elaboração.

- Fase 1: Estudo de dimensionamento e desenho do protótipo de um reator poroso não convencional em escala de laboratório.
- Fase2: Estudo das reações envolvidas no processo de reforma auto-térmica e reforma por oxidação do glicerol, com simulações reacionais e um estudo comparativo entre os dois métodos de produção de hidrogênio, levantando vantagens de uma em relação à outra, baseadas na modelagem apresentada.
- Fase 3: Construção de um protótipo preliminar para averiguação do comportamento da tecnologia empregada (CMP) para o combustível utilizado e para constatação da ocorrência do fenômeno estudado.
- Fase 4: Elaboração de testes preliminares utilizando o protótipo preliminar a fim de se obter resultados da viabilidade do projeto de pesquisa, avaliando o comportamento do protótipo frente as condições de processo e adequando possíveis falhas de projeto.

4.2. *Determinação de Parâmetros da Reação*

Existem dois parâmetros importantes para a determinação da conversão de uma reação de envolva a oxidação parcial, a razão de equivalência ar-combustível, que determina se a mistura é pobre, estequiométrica ou rica e a escolha de uma constante de equilíbrio que se adéque às condições temperatura e pressão em que a reação se processa.

As seções a seguir tratam da metodologia utilizada para a determinação desses parâmetros e para o modelamento das reações estudadas.

4.2.1 Razão de Equivalência da Reação de Combustão

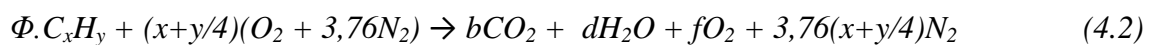
A razão de equivalência representada pela letra “ Φ ” (TURNS, S.R.,1996), é comumente utilizada para indicar quantitativamente se a mistura ar-combustível é rica, pobre ou estequiométrica. A razão de equivalência é definida como:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{\text{Combustível}}{\text{Ar}}\right)_{real}}{\left(\frac{\text{Combustível}}{\text{Ar}}\right)_{esteq.}} = \frac{\left(\frac{\text{Ar}}{\text{Combustível}}\right)_{esteq.}}{\left(\frac{\text{Ar}}{\text{Combustível}}\right)_{real}} \quad (4.1)$$

A partir dessa definição, pode-se chegar à conclusão de que, para $\Phi < 1$, tem-se uma mistura ar-combustível pobre, onde o ar está em excesso, para $\Phi = 1$, tem-se uma mistura ar-combustível estequiométrica, onde a quantidade de ar utilizada para a combustão é a teórica, e para $\Phi > 1$, tem-se uma mistura ar-combustível rica, onde o ar está abaixo da estequiometria da reação (oxidação parcial). Para os diferentes valores de Φ , tem-se a formação de diferentes produtos da combustão.

Como já abordado no item 3.3 (Reforma Auto-térmica), a razão de equivalência é determinante para definição do processo e geração de espécies nos produtos da reação. Como a metodologia do estudo analítico depende dessa formulação, abaixo são mostrados os possíveis produtos da combustão ideal de um hidrocarboneto qualquer quando se trabalha com razões de equivalências distintas.

Para misturas ar-combustível pobres ou estequiométricas, $\Phi \leq 1$, tem-se:



Para misturas ar-combustível ricas, $\Phi > 1$, tem-se:



Para a resolução do balanceamento para reações de combustão em que $\Phi \leq 1$, precisa-se apenas efetuar o balanço atômico de cada elemento participante, porém para combustões em que $\Phi > 1$, é necessária a introdução da reação de equilíbrio chamada reação de deslocamento de gás de água (*Water Gas Shift Reaction*), mostrada a seguir.



Essa reação leva em consideração a presença simultânea de CO e H_2 nos produtos da reação de combustão, agregando a equação da constante de equilíbrio químico (K_p), que adicionada aos balanços atômicos de cada elemento químico participante da reação, possibilita a resolução do sistema de equações e assim os coeficientes dos produtos da combustão.

A equação do K_p da reação de deslocamento de gás de água (WGS) é mostrada a seguir.

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \frac{b.e}{c.d} \quad (4.4)$$

(TURNS, S.R., 1996)

Na seção 5.1, será mostrada a resolução detalhada do sistema de equações para o glicerol.

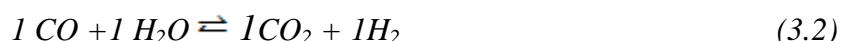
4.2.2 Cálculo da Constante de Equilíbrio (K_p) químico da reação de WGS.

Segundo Turns (1996), o cálculo da constante de equilíbrio (K_p) da reação de deslocamento de gás de água (WGS) é calculado considerando-se todos os compostos como gases ideais.

O valor da constante é uma função da temperatura $K_p(T)$. Para a reação de WGS, o valor da constante pode ser descrito pela equação a seguir.

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ(T)}{RT} \right] \quad (4.5)$$

Para a reação de WGS descrita pela equação (3.3.2) tem-se que:



A variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ(T)$) pode ser encontrada com o auxílio de dados tabulados, R é a constante universal dos gases e T (Kelvin) é a temperatura em que se deseja encontrar o valor de K_p .

Para a reação acima, tem-se que:

$$\Delta G^{\circ}(T) = [(g^{\circ f}, \text{CO}_2 + g^{\circ f}, \text{H}_2) - (g^{\circ f}, \text{CO} + g^{\circ f}, \text{H}_2\text{O})]_T \quad (4.6)$$

Como o valor de $g^{\circ f}, \text{H}_2 = 0$, a equação é simplificada para:

$$\Delta G^{\circ}(T) = [(g^{\circ f}, \text{CO}_2) - (g^{\circ f}, \text{CO} + g^{\circ f}, \text{H}_2\text{O})]_T$$

Para cada temperatura (T), teremos um valor de $\Delta G^{\circ}(T)$, e conseqüentemente, um valor de K_p específico.

Na figura 4.1 estão apresentados os valores de K_p da reação de WGS em função da temperatura.

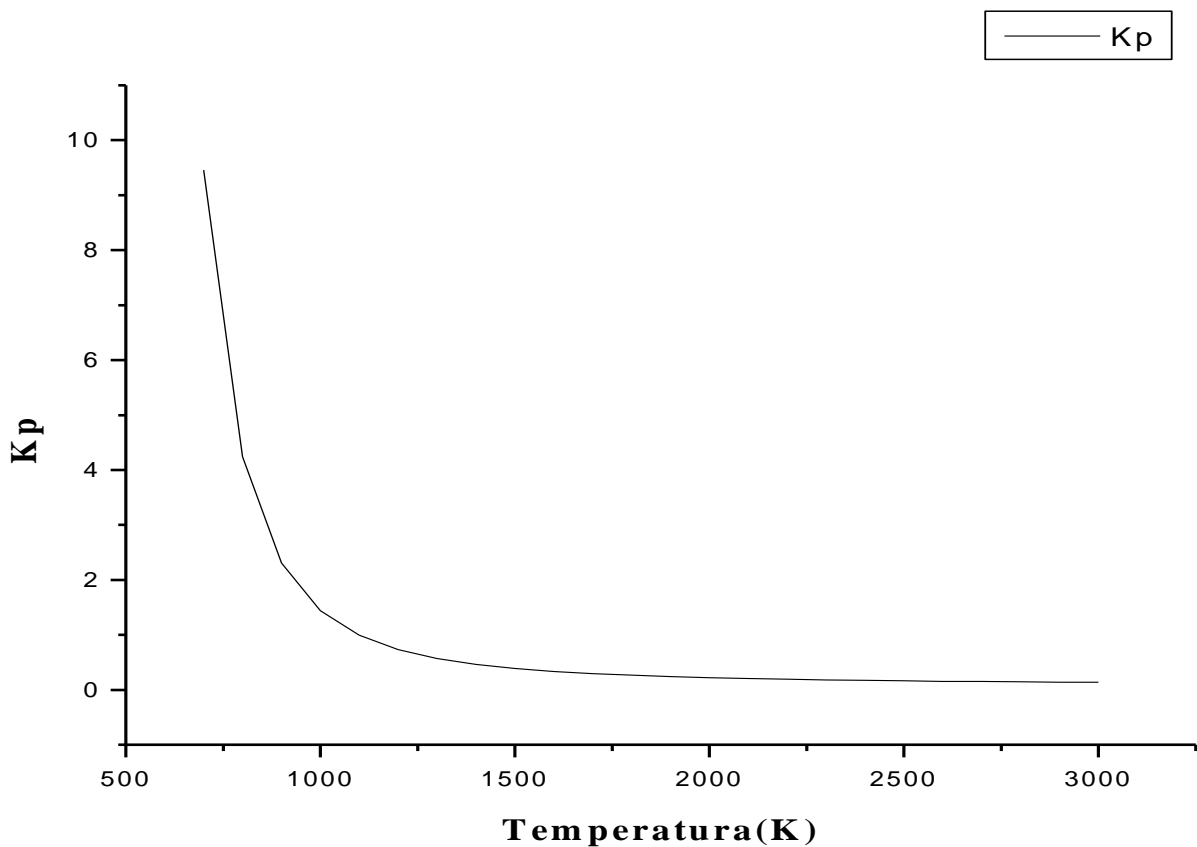


Figura 4.1: Valores da constante de equilíbrio químico (K_p) da reação de WGS em função da temperatura da reação.

Para as simulações realizadas, foi utilizado o valor do (Kp) da reação de WGS para a temperatura de 1700 K, já que essa é a temperatura de operação aproximada de protótipos já desenvolvidos no Laboratório de Combustão e Energias Renováveis com a mesma tecnologia empregada, portanto o valor do (Kp) admitido nos cálculos de simulações será de 0,294.

4.3. Temperatura de Chama Adiabática da Reação

A temperatura de combustão adiabática nada mais é que a temperatura que seria alcançada pelos produtos no limite de uma operação adiabática do reator.

Essa temperatura de chama adiabática pode ser determinada pela utilização de princípios de conservação de massa e energia. Em um reator operando em regime permanente, com ausência de trabalho e perdas de calor para a vizinhança, tem-se que:

$$\Delta H(\text{reação}) = 0 \quad (4.7)$$

Então:

$$h(\text{produtos}) = h(\text{reagentes})$$

Assim:

$$\sum_P n(h^{\circ}f + \Delta H) = \sum_R s(h^{\circ}f + \Delta H) \quad (4.8)$$

Os valores de entalpia de formação padrão ($h^{\circ}f$) e de variação de entalpia (ΔH) podem ser encontrados por meio de dados tabulados (TURNES, S.R., 1996). Os valores de n e s são os valores dos coeficientes estequiométricos dos produtos e reagentes, respectivamente. O valor numérico da temperatura de chama adiabática é calculado levando-se em consideração a razão de equivalência da reação por meio de um cálculo iterativo.

O procedimento de cálculo da temperatura de chama adiabática tanto para a oxidação, quanto para a reforma auto-térmica do glicerol é mostrado na seção 5.2.

5. Resultados e Discussões

5.1. *Influência da Razão de Equivalência Sobre a Conversão de H₂*

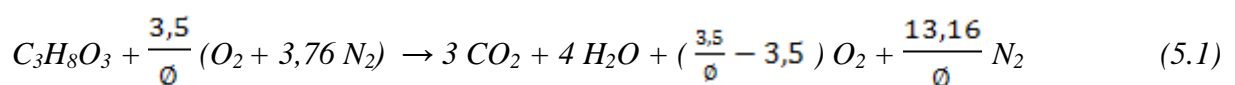
Nas seções seguintes serão estudados os impactos da razão de equivalência (ϕ) sobre a conversão de hidrogênio para a oxidação e para a reforma auto-térmica do glicerol. As simulações foram realizadas com o auxílio de uma planilha em Excel e os resultados foram quantificados em gráficos que serão mostrados nas seções 5.1.1. e 5.1.2 e discutidos na seção 5.1.3. Para a realização dos cálculos da composição dos produtos da oxidação e reforma auto-térmica do glicerol variando o valor da razão de equivalência (ϕ), foram adaptadas as equações do livro de Stephen R. Turns descritas na seção 4.2. para o combustível em questão, considerando na simulação feita a formação dos mesmos produtos de uma reação com um hidrocarboneto.

As simulações em Excel foram feitas tanto para a oxidação parcial (combustão), como considerando água entrando juntamente com os reagentes variando as proporções de 1:1 até 1:3 moles em relação ao combustível utilizado (reforma auto-térmica). Os cálculos detalhados serão apresentados nas seções seguintes.

5.1.1 *Oxidação do Glicerol*

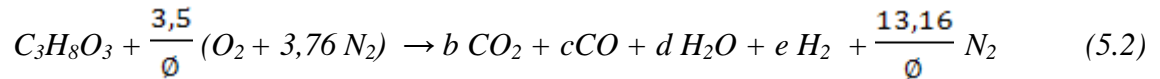
A reação de combustão do glicerol, similarmente à combustão de um hidrocarboneto, pode ser dividida em duas reações. A primeira acontece quando trabalhamos com uma mistura ar-combustível pobre ou estequiométrica, ou seja, $\phi \leq 1$, e a segunda acontece quando se trabalha com uma mistura ar-combustível rica, ou seja, $\phi > 1$.

Para valores de $\phi \leq 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a combustão do glicerol.



Os valores das composições dos produtos da combustão podem ser facilmente encontrados pelo balanço atômico de cada elemento participante da reação.

Para valores de $\phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de oxidação parcial do glicerol.



Os valores de composição dos produtos da oxidação parcial acima poderão ser encontrados a partir da resolução do sistema de equações dos balanços atômicos de cada elemento participante.

Assim, tem-se que:

$$c = 3 - b \quad (5.3)$$

$$d + e = 4 \quad (5.4)$$

$$\frac{7}{\phi} + 3 = 2b + c + d \quad (5.5)$$

Colocando as variáveis e e d em função de b , tem-se que:

$$e = 4 - d \quad (5.6)$$

$$d = \frac{7}{\phi} - b \quad (5.7)$$

Como um conjunto de três equações e 4 variáveis, faz-se necessária a adição de uma nova equação para a resolução do sistema de equações.

A introdução da equação (4.4), da constante de equilíbrio químico da reação de deslocamento de gás de água será de fundamental importância para a resolução desse sistema.

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \frac{b \cdot e}{c \cdot d} \quad (4.4)$$

Aplicando as equações (5.3), (5.6) e (5.7) em (4.4), se chegará a uma equação do segundo grau em b , em função de K_p e ϕ .

$$(Kp - 1)b^2 + \left(\frac{7}{\phi} - 4 - 7\frac{Kp}{\phi} - 3Kp\right)b + 21\frac{Kp}{\phi} = 0 \quad (5.8)$$

A figura a seguir mostra a fração molar de cada produto pela variação da razão de equivalência (ϕ) da reação.

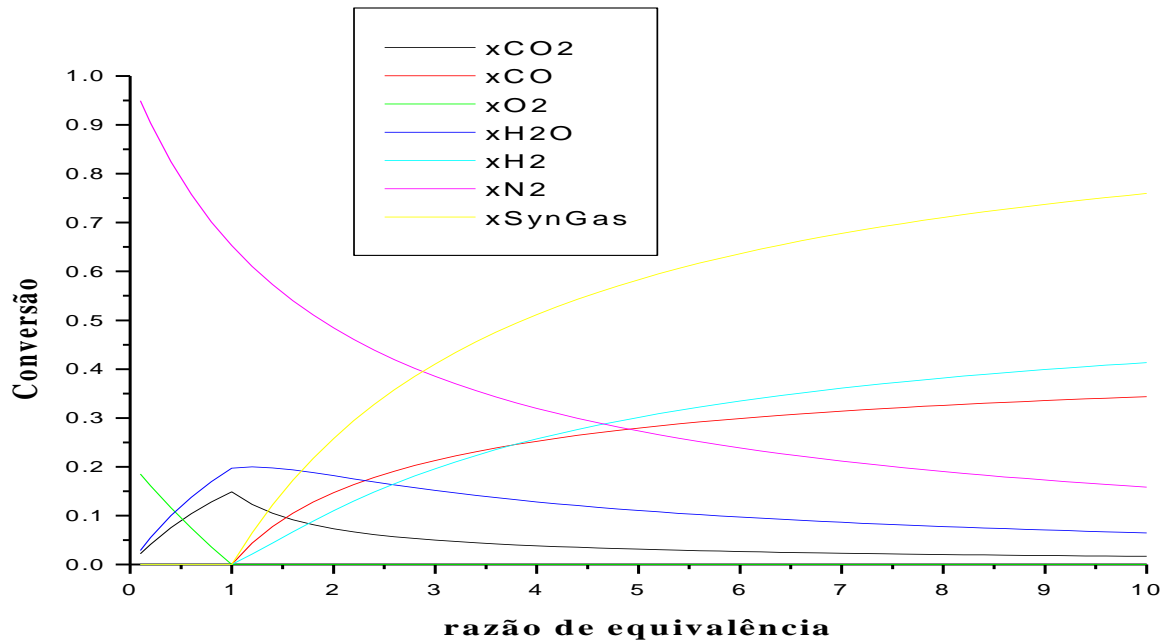


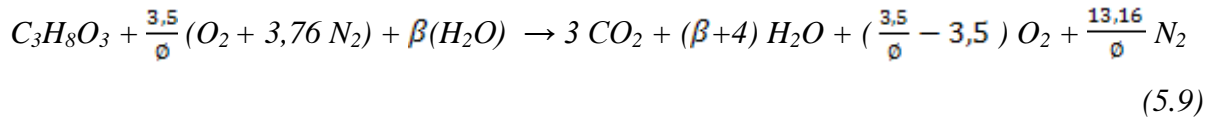
Figura 5.1: Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de oxidação do glicerol.

5.1.2 Reforma Auto-Térmica do Glicerol

A reação de reforma auto-térmica do glicerol difere da reação de oxidação apenas pela adição de água nos reagentes, com o intuito de maximizar a produção de hidrogênio. Os cálculos da composição dos produtos são semelhantes aos feitos para a reação de oxidação do glicerol descrita na seção anterior. Para esses cálculos também foram utilizadas as equações do livro de Stephen R. Turns.

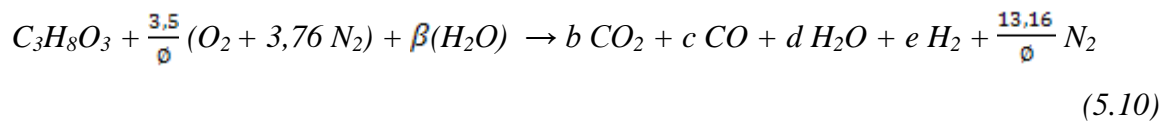
A simulação para a reforma auto-térmica do glicerol também foi realizada em excel. Os cálculos foram realizados considerando faixas para $\phi \leq 1$ e para $\phi > 1$, mistura ar-combustível pobre e rica, respectivamente.

Para valores de $\phi \leq 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reforma auto-térmica do glicerol.



Analogamente à oxidação, valores das composições dos produtos da reação acima podem ser facilmente encontrados pelo balanço atômico de cada elemento participante da mesma.

Para valores de $\phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de reforma auto-térmica do glicerol.



Analogamente à oxidação parcial, valores de composição dos produtos da reação de reforma acima poderão ser encontrados a partir da resolução do sistema de equações dos balanços atômicos de cada elemento participante da mesma.

Assim, tem-se:

$$c = 3 - b \quad (5.11)$$

$$\frac{7}{\phi} + 3 + \beta = 2b + c + d \quad (5.12)$$

$$2d + 2e = 2\beta + 8 \quad (5.13)$$

Colocando as variáveis e e d em função de b , tem-se que:

$$e = -\frac{7}{\phi} + 4 + b \quad (5.14)$$

$$d = \frac{7}{\phi} + \beta - b \quad (5.15)$$

Com um conjunto de três equações e 4 variáveis, será necessária a adição de uma nova equação para a resolução do sistema de equações.

Analogamente à reação de oxidação parcial, introdução da equação (4.4), da constante de equilíbrio químico da reação de deslocamento de gás de água nos dará a possibilidade de resolução do sistema de equações.

$$K_p = \frac{(P_{CO_2}/P^0) \cdot (P_{H_2}/P^0)}{(P_{CO}/P^0) \cdot (P_{H_2O}/P^0)} = \frac{b \cdot e}{c \cdot d} \quad (4.4)$$

Aplicando as equações (5.11), (5.14) e (5.15) em (4.4), se chegará a uma equação do segundo grau em b , em função de K_p e ϕ .

$$(K_p - 1)b^2 + \left(4 + 3K_p + 7\frac{K_p}{\phi} + \beta K_p - \frac{7}{\phi}\right)b - \left(3\beta k_p + 21\frac{K_p}{\phi}\right) = 0 \quad (5.16)$$

A figura a seguir mostra a fração molar de cada produto pela variação da razão de equivalência (ϕ) da reação considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.

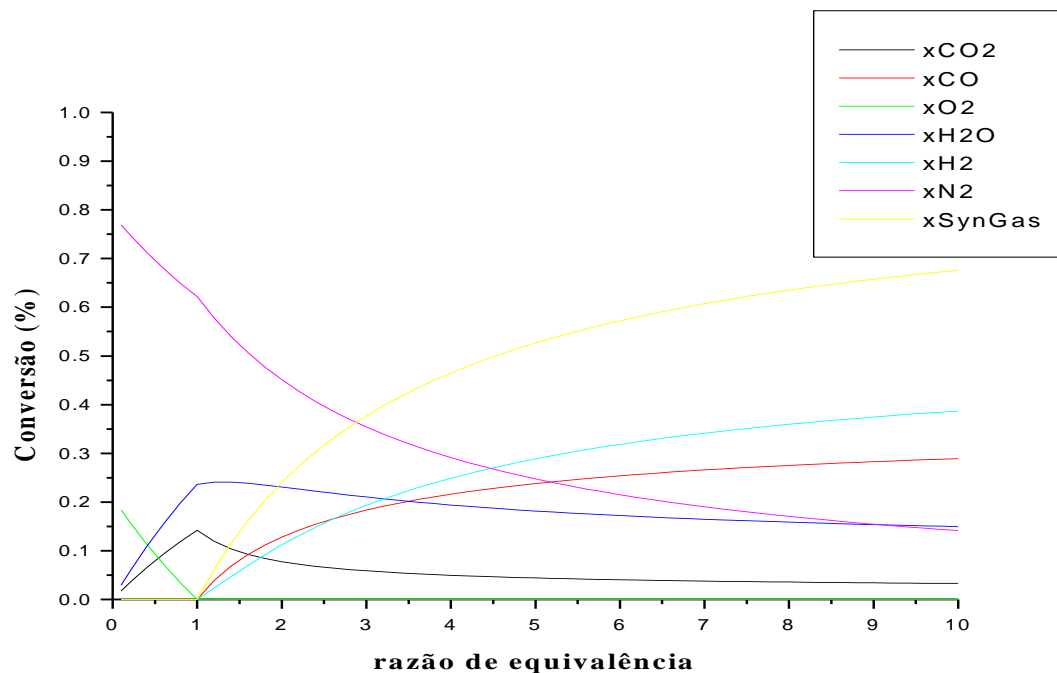


Figura 5.2: Fração molar dos produtos em função da razão de equivalência da reação de reforma auto-térmica do glicerol considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.

5.1.3 Discussões

A partir da leitura dos gráficos de conversão, pode-se inferir que a produção de hidrogênio é significativamente maior quando adicionamos água aos reagentes, o que caracteriza, em termos de conversão de hidrogênio, a reforma auto-térmica como mais satisfatória quando comparada à reação de oxidação. Os trechos de tabelas retiradas da

planilha de simulação a seguir mostram de forma simples a comparação entre a conversão de hidrogênio nas duas reações para mesmos valores de razão de equivalência.

A tabela 5.1 mostra os coeficientes dos produtos da reação de oxidação parcial do glicerol para valores de (ϕ) entre 2,4 e 4,4 considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.

Tabela 5.1: Coeficientes dos produtos da reação de oxidação do glicerol em função da razão de equivalência.

ϕ	bCO ₂	cCO	dH ₂ O	fO ₂	eH ₂	gN ₂
2,4	0,765581	2,234419	2,151086	0	1,848914	5,483333
2,6	0,685892	2,314108	2,006416	0	1,993584	5,061538
2,8	0,620829	2,379171	1,879171	0	2,120829	4,7
3	0,566782	2,433218	1,766551	0	2,233449	4,386667
3,2	0,521221	2,478779	1,666279	0	2,333721	4,1125
3,4	0,482322	2,517678	1,576501	0	2,423499	3,870588
3,6	0,448743	2,551257	1,495701	0	2,504299	3,655556
3,8	0,419477	2,580523	1,422629	0	2,577371	3,463158
4	0,39375	2,60625	1,35625	0	2,64375	3,29
4,2	0,370965	2,629035	1,295702	0	2,704298	3,133333
4,4	0,350647	2,649353	1,240262	0	2,759738	2,990909

A tabela 5.2 mostra a conversão em moles dos produtos da reação de reforma auto-térmica para valores de (ϕ) entre 2,4 e 4,4 considerando uma proporção de glicerol-água igual a 1:1.

Tabela 5.2: Coeficientes dos produtos da reação de reforma auto-térmica do glicerol em função da razão de equivalência.

ϕ	β	bCO ₂	cCO	dH ₂ O	fO ₂	eH ₂	gN ₂
2,4	1	0,918318	2,081682	2,998348	0	2,001652	5,483333
2,6	1	0,842317	2,157683	2,84999	0	2,15001	5,061538
2,8	1	0,77998	2,22002	2,72002	0	2,27998	4,7
3	1	0,727983	2,272017	2,605351	0	2,394649	4,386667
3,2	1	0,683986	2,316014	2,503514	0	2,496486	4,1125
3,4	1	0,646298	2,353702	2,412526	0	2,587474	3,870588
3,6	1	0,613667	2,386333	2,330778	0	2,669222	3,655556

3,8	1	0,585149	2,414851	2,256957	0	2,743043	3,463158
4	1	0,560019	2,439981	2,189981	0	2,810019	3,29
4,2	1	0,537713	2,462287	2,128954	0	2,871046	3,133333
4,4	1	0,517782	2,482218	2,073127	0	2,926873	2,990909

Observa-se que para mesmos valores de razão de equivalência, a reação de reforma auto-térmica possui resultados melhores de conversão de hidrogênio. Para a realização de testes experimentais de reforma auto-térmica do glicerol no protótipo construído, pretende-se trabalhar com uma razão de equivalência variando de 1 até 4. Para uma razão de equivalência de 4 tem-se uma conversão acima de 5% superior à reação de oxidação do glicerol em termos de hidrogênio com a adição de apenas 1 mol de água nos reagentes.

Com a adição de 3 moles de água a conversão de hidrogênio tem um acréscimo de aproximadamente 17% em relação à oxidação parcial.

5.2. Influência da Razão de Equivalência Sobre a Temperatura de Chama Adiabática da Reação

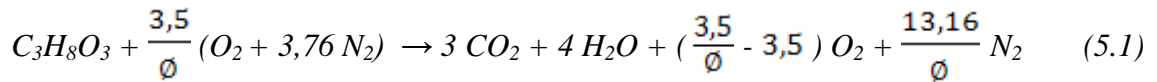
Nas seções seguintes serão estudados os impactos da razão de equivalência (ϕ) sobre a temperatura de chama adiabática para a oxidação e para a reforma auto-térmica do glicerol. As simulações foram realizadas em Excel e os resultados foram quantificados em gráficos que serão mostrados nas seções 5.2.1. e 5.2.2. e discutidos na seção 5.2.3. Para a realização dos cálculos da determinação da temperatura de chama adiabática da oxidação e reforma auto-térmica do glicerol variando o valor da razão de equivalência (ϕ), utilizamos o método descrito na seção 4.3.

Os procedimentos de cálculo detalhados serão apresentados nas seções seguintes.

5.2.1. Oxidação Parcial do Glicerol

As simulações realizadas levaram em consideração as duas faixas de razão de equivalência para a oxidação do combustível.

Para valores de $\phi \leq 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a combustão do glicerol.



Tomando como hipóteses a idealidade dos gases envolvidos na reação e a ausência de perdas de calor para a vizinhança e de trabalho. A equação (4.8) de conservação de energia poderá ser aplicada.

$$\sum_P n(h^{\circ}f + \Delta H) = \sum_R s(h^{\circ}f + \Delta H) \quad (4.8)$$

Assim:

$$\begin{aligned} H_p = & 3(h^{\circ}f(CO_2) + \Delta H(CO_2)) + 4(h^{\circ}f(H_2O) + \Delta H(H_2O)) + \left(\frac{3,5}{\phi} - 3,5\right)(h^{\circ}f(O_2)) \\ & + \Delta H(O_2)) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)(h^{\circ}f(N_2) + \Delta H(N_2)) \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$H_r = h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \left(\frac{3,5}{\phi}\right)h^{\circ}f(O_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)h^{\circ}f(N_2) \quad (5.18)$$

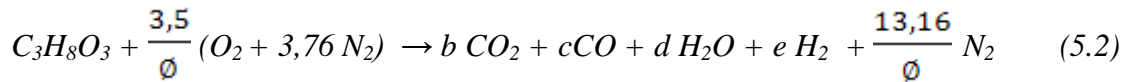
Os valores da entalpia de formação padrão do O₂ e N₂ são nulos.

Igualando as equações (5.17) e (5.18) e reagrupando os termos, tem-se que:

$$\begin{aligned} h^{\circ}f(C_3H_8O_3) - (3h^{\circ}f(CO_2) + 4h^{\circ}f(H_2O)) \\ = 3\Delta H(CO_2) + 4\Delta H(H_2O) + \left(\frac{3,5}{\phi} - 3,5\right) \Delta H(O_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right) \Delta H(N_2) \end{aligned} \quad (5.19)$$

O lado esquerdo da equação (5.19) é uma constante, portanto os valores de temperatura de chama adiabática serão encontrados por meio de iterações feitas do lado direito da mesma equação, submetendo dados de temperatura para cada valor de razão de equivalência até que o valor calculado do lado direito coincida com o valor da constante. Os cálculos iterativos foram realizados em Excel e serão mostrados por meio de gráfico no final desta seção.

Para valores de $\phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de oxidação do glicerol.



A metodologia de cálculo dos coeficientes da reação descrita acima foi mostrada na seção 5.1.1 e alguns desses valores podem ser vistos na seção 5.1.3 para alguns valores de razão de equivalência maior que a unidade ($\phi > 1$).

De forma geral, a equação de conservação da energia (4.8) considerando as mesmas hipóteses levantadas para valores de $\phi \leq 1$ aplicada para uma mistura rica infere a seguinte expressão.

$$\begin{aligned} h^{\circ}f(C_3H_8O_3) - (bh^{\circ}f(CO_2) + dh^{\circ}f(H_2O) + ch^{\circ}f(CO)) \\ = b\Delta H(CO_2) + c\Delta H(CO) + d\Delta H(H_2O) + e\Delta H(H_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right) \Delta H(N_2) \end{aligned} \quad (5.20)$$

A partir dos dados calculados dos valores dos coeficientes de cada componente da reação de oxidação do glicerol e da aplicação da equação (4.4.3), podem ser obtidos os valores de temperatura de chama adiabática para valores de razão de equivalência superiores à unidade. O cálculo iterativo é análogo ao realizado na seção anterior, porém um pouco mais complicado. A figura a seguir mostra o comportamento da temperatura de chama adiabática para diferentes valores de razão de equivalência na reação de oxidação do glicerol.

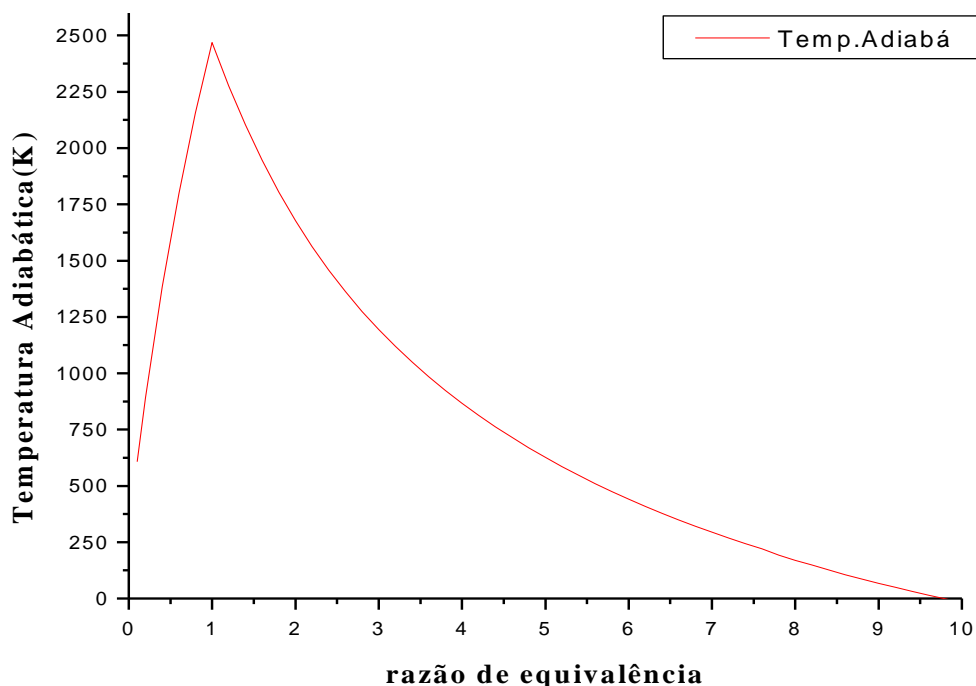
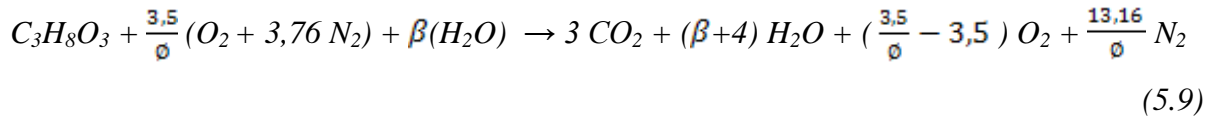


Figura 5.3: Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $\phi > 1 \geq \phi$ na reação de oxidação do glicerol.

5.2.2 Reforma Auto-Térmica do Glicerol

Analogamente à oxidação, as simulações realizadas levaram em consideração as duas faixas de razão de equivalência para a oxidação do combustível.

Para valores de $\phi \leq 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reforma auto-térmica do glicerol.



Tomando como hipóteses as mesmas consideradas para a oxidação, a equação (4.8) de conservação de energia poderá ser aplicada a fim de se obter valores de temperatura de chama adiabática em função da razão de equivalência ar-combustível.

$$\sum_p n(h^{\circ}f + \Delta H) = \sum_R s(h^{\circ}f + \Delta H) \quad (4.8)$$

Assim:

$$H_p = 3(h^{\circ}f(CO_2) + \Delta H(CO_2)) + (\beta + 4)(h^{\circ}f(H_2O) + \Delta H(H_2O)) \\ + \left(\frac{3,5}{\phi} - 3,5\right)(h^{\circ}f(O_2) + \Delta H(O_2)) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)(h^{\circ}f(N_2) + \Delta H(N_2)) \quad (5.21)$$

$$H_r = h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \beta h^{\circ}f(H_2O) + \left(\frac{3,5}{\phi}\right)h^{\circ}f(O_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)h^{\circ}f(N_2) \quad (5.22)$$

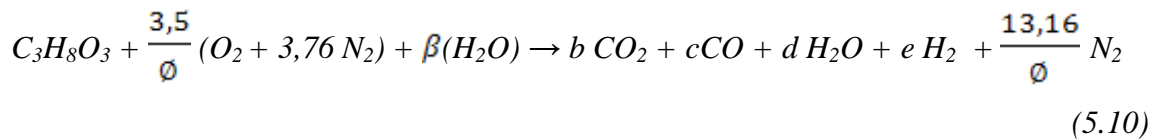
Os valores da entalpia de formação padrão do O_2 e N_2 são nulos.

Igualando as equações (5.21) e (5.22) e reagrupando os termos, tem-se que:

$$\begin{aligned}
& h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \beta h^{\circ}f(H_2O) - (3h^{\circ}f(CO_2) + (\beta + 4)h^{\circ}f(H_2O)) \\
& = 3\Delta H(CO_2) + (\beta + 4)\Delta H(H_2O) + \left(\frac{3,5}{\phi} - 3,5\right)\Delta H(O_2) \\
& + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)\Delta H(N_2)
\end{aligned} \tag{5.23}$$

O lado esquerdo da equação (5.23) é uma constante, portanto os valores de temperatura de chama adiabática serão encontrados por meio de iterações feitas do lado direito da mesma equação, submetendo dados de temperatura para cada valor de razão de equivalência até que o valor calculado do lado direito coincida com o valor da constante, analogamente ao realizado para a oxidação. Os cálculos iterativos foram realizados em Excel e serão mostrados por meio de gráfico no final desta seção.

Para valores de $\phi > 1$, tem-se a seguinte equação descrita para a reação de reforma auto-térmica.



A metodologia de cálculo dos coeficientes da reação descrita acima foi mostrada na seção 5.1.2 e alguns desses valores podem ser vistos na seção 5.1.3 para alguns valores de razão de equivalência maior que a unidade ($\phi > 1$).

A equação de conservação da energia (4.8), agora aplicada para a reforma auto-térmica de uma mistura rica infere a seguinte expressão.

$$\begin{aligned}
& h^{\circ}f(C_3H_8O_3) + \beta h^{\circ}f(H_2O) - (b h^{\circ}f(CO_2) + d h^{\circ}f(H_2O) + c h^{\circ}f(CO)) \\
& = b\Delta H(CO_2) + c\Delta H(CO) + d\Delta H(H_2O) + e\Delta H(H_2) + \left(\frac{13,16}{\phi}\right)\Delta H(N_2)
\end{aligned} \tag{5.24}$$

Com o levantamento dos valores dos coeficientes de cada componente da reação de reforma do glicerol e da aplicação da equação (4.8), podem ser obtidos os valores de temperatura de chama adiabática para valores de razão de equivalência superiores à unidade. O cálculo iterativo é análogo ao realizado na seção anterior, porém um pouco mais

complicado. A figura a seguir mostra o comportamento da temperatura de chama adiabática para diferentes valores de razão de equivalência na reação de oxidação do glicerol.

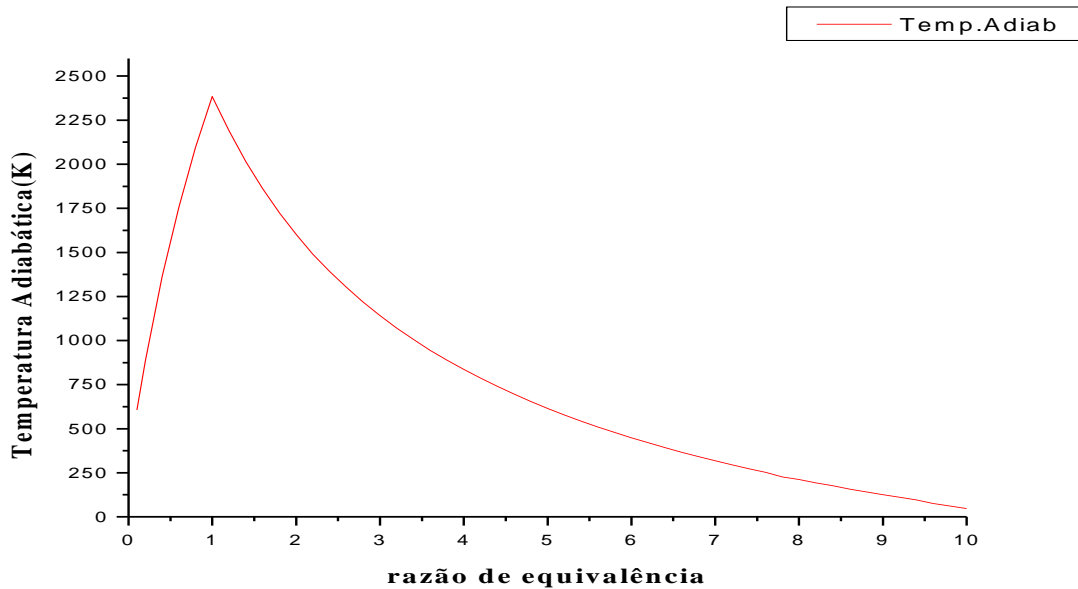


Figura 5.4: Comportamento da temperatura adiabática de chama para valores de $\phi > 1 \geq 0$ na reação de reforma auto-térmica do glicerol.

5.2.3 Discussões

O estudo comparativo das temperaturas de chama adiabáticas para as reações de oxidação e reforma auto-térmica do glicerol evidencia que, para a faixa de razões de equivalência de 0 até 5, as temperaturas de chama adiabáticas para a reforma auto-térmica serão de menor grandeza, fato explicado pela existência de água “roubando” calor da reação.

Por tratar-se puramente de uma reação exotérmica, a oxidação se processará a uma temperatura maior quando comparada a reforma auto-térmica, que por sua vez, trata-se de uma mistura de tipos de reações quanto à liberação e consumo de energia na forma de calor de reação.

A figura a seguir evidencia o fato explicado acima.

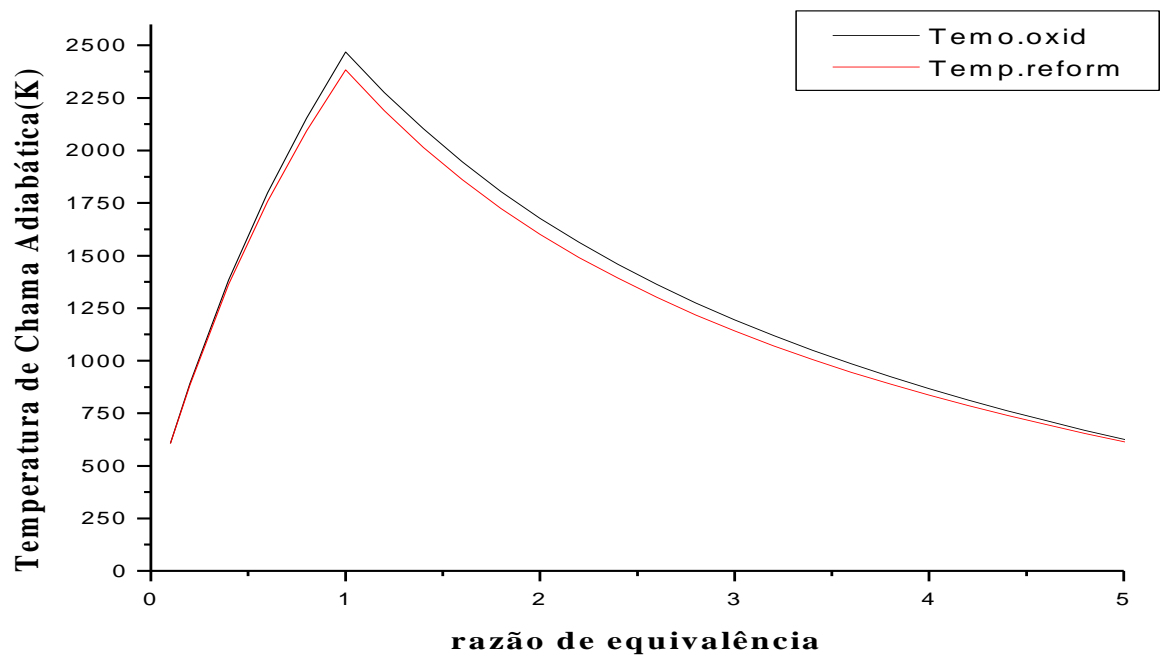


Figura 5.5: Análise comparativa das temperaturas de chama adiabática da oxidação com a reforma auto-térmica do glicerol.

6. Projeto Básico do Reator

6.1. Concepção de Projeto

O reator de reforma poroso não-convencional terá como finalidade a produção de hidrogênio, a partir da reforma auto-térmica de um combustível líquido (glicerol), como foi mostrado nos capítulos anteriores. O reator será multi-combustível, podendo operar tanto com combustíveis líquidos e sólidos quanto gasosos. O protótipo funcionará com um leito poroso composto de partículas esféricas de alumina (Al_2O_3) de 5,0 mm de diâmetro, aproximadamente.

6.2. Arranjo do Sistema e Componentes

O sistema é composto pelo reator, juntamente com um tanque de armazenamento e alimentação de glicerol, dois trocadores de calor tipo serpentina, um cilindro de gás natural utilizado para a limpeza a partir da queima de impurezas sólidas e coque depositado após o funcionamento do reator, um compressor de ar para a alimentação de ar comprimido, um tanque de armazenamento e alimentação de água utilizada para a reação e uma estrutura de suporte para o sistema.

A figura a seguir mostra o arranjo do sistema e componentes do reator.

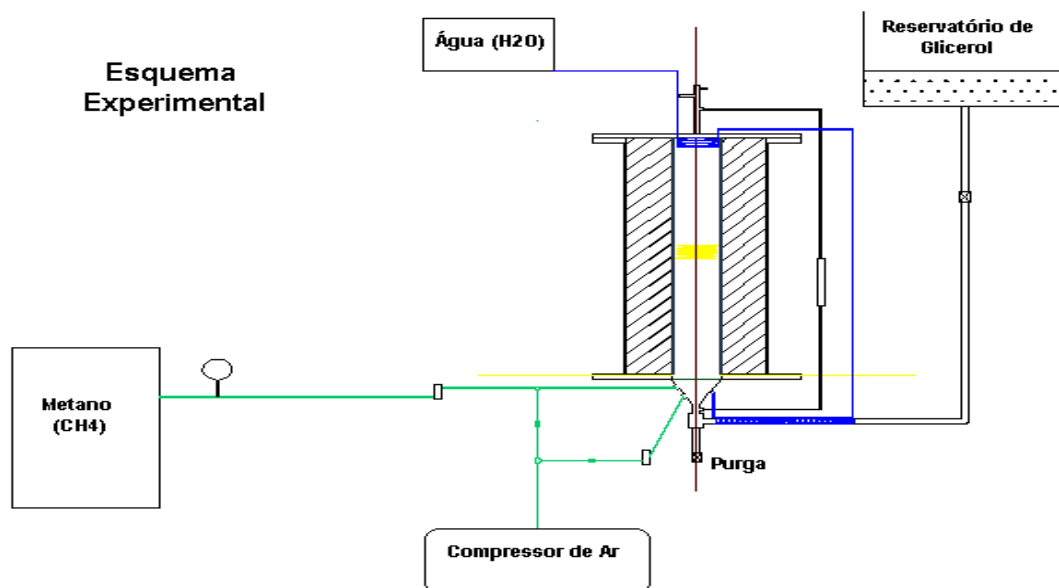


Figura 6.1: Arranjo do sistema e componentes em CAD.

6.3. *Aparato Experimental*

A figura 6.2 mostra projeto do reator desenhado em 3D, com o detalhamento dos principais componentes do mesmo.

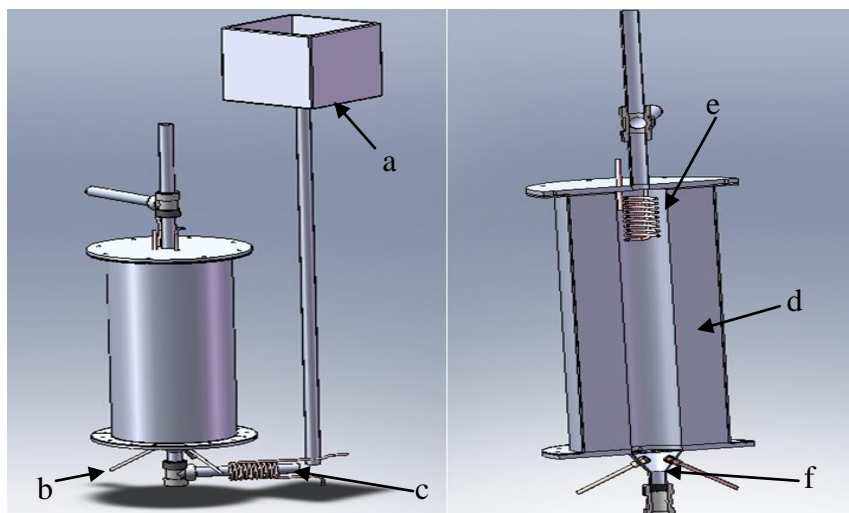


Figura 6.2: Desenho detalhado do reator em Solid Works 2007.

A figura 6.2 não contempla o fio resistivo que tem como função o aquecimento inicial do reator para que se dê início as reações de reforma a vapor e oxidação do glicerol.

O detalhamento de cada componente do sistema é mostrado a seguir.

a. Tanque de armazenamento e alimentação de glicerol:

A alimentação de combustível será apenas por ação da pressão da coluna de líquido (glicerol), sendo desnecessária ação de bomba para empurrar o combustível para o reator.

b. Tubos de alimentação de glicerol, ar comprimido, vapor de água e gás natural:

A alimentação de reagentes será pela parte inferior do reator, aumentando a segurança do sistema.

c. Trocador de calor Vapor de Água – Glicerol:

Na parte inferior do reator, será instalado um trocador do tipo serpentina, onde será transmitido calor do vapor de água para o combustível, com o objetivo de facilitar o escoamento do glicerol pelo tubo de alimentação. Como se sabe a viscosidade dos líquidos é

inversamente proporcional à sua temperatura, e o aquecimento do combustível minimizará os efeitos da sua viscosidade sobre seu escoamento para dentro do reator.

d. Isolamento Térmico:

Para o isolamento das paredes interna e externa do reator, utilizaremos Kaowool (Refractory Ceramic Fiber), material isolante de alto desempenho.

e. Trocador de calor Gases de Exaustão – Água:

Na parte superior do trocador, tem-se um trocador de calor tipo serpentina, onde uma pequena parte do calor dos gases de exaustão será transferida para a água de alimentação para torná-la vapor e assim posteriormente a mesma ser alimentada ao reator. Esse trocador além dessa finalidade tem também função de manter a reação no centro do reator, aumentando assim a eficiência térmica do sistema.

f. Cone de Purga de Limpeza:

A instalação de um cone no fundo do reator se faz necessária para a facilitação da realização de drenagens de combustível e materiais depositados no meio poroso para a execução de serviços de limpeza do reator.

6.4. Princípio de Funcionamento

O princípio básico de funcionamento de um reator poroso auto-térmico é a ocorrência da oxidação parcial simultaneamente com a reforma a vapor do combustível, como mostrado anteriormente no item 3.3. A região de combustão/reforma a vapor ficará limitada ao meio poroso composto por esferas de alumina (Al_2O_3), de quatro milímetros de diâmetro aproximadamente.

O trocador de calor de água (serpentina) superior e o líquido (combustível) na parte inferior do meio farão com que a reação fique armazenada na região central do reator, aumentando assim a eficiência térmica e química da reação.

7. Projeto Construtivo (Protótipo Preliminar)

7.1. *Protótipo Preliminar (Experimental)*

O sistema é composto pelo reator, um rotâmetro de água e outro de ar comprimido, um suporte para o reator feito em aço, um suporte para a água e para o combustível (glicerol) feito em aço, um sistema de visualização de nível de combustível e um sistema de resistência elétrica interna.

O sistema composto pelo reator e seus componentes pode ser visto de forma detalhada na figura a seguir.



Figura 7.1: Aparato experimental em escala laboratorial.

7.2. *Fabricação de Componentes*

O protótipo fabricado em laboratório possui diferenças em sua configuração quando comparado com o projeto inicial mostrado no capítulo anterior. Devido ao cumprimento do cronograma de execução inicial e confiabilidade dos resultados obtidos, decidiu-se elaborar um protótipo simples, porém com a mesma função do projeto inicial.

A composição do protótipo fabricado em laboratório é basicamente a mesma do projeto idealizado inicialmente, diferindo apenas pela ausência do trocador de água superior e de operar com uma abertura superior para a atmosfera.

A figura a seguir mostra a configuração básica do protótipo fabricado em laboratório.



Figura 7.2: Configuração básica do protótipo de reator fabricado em laboratório.

Foi utilizado Kaowool para o isolamento interno e externo do tubo de aço, devido à alta temperatura de operação do reator, acima de 1200 K. Para auxiliar a fixação do material isolante, utilizou-se cola branca entre as camadas de isolamento.

A figura a seguir mostra no detalhe a instalação do isolamento térmico e o material utilizado para o serviço.



Figura 7.3: Material isolante térmico (Kaowool).

O pré-aquecimento do meio poroso de alumina é feito por meio de um fio resistivo de 1,3 mm de diâmetro composto por uma liga de Fe Cr Al 875, que circula a parte superior do meio poroso, com um passo uniforme de 10 mm (aproximadamente). Esse mesmo resistor, durante a fase de pré-aquecimento, é alimentado eletricamente por um “Variac Autotransformador” – equipamento capaz de variar a tensão, com o qual se consegue variar a voltagem na faixa de 0 a 240 V (corrente alternada).

Para não haver contato entre seções do fio resistivo, podendo gerar um curto-circuito no sistema de resistência, revestiu-se a parte do fio propícia a entrar em contato com as espiras de resistência. O material utilizado para esse serviço foi Kaowool compactado. A figura a seguir detalha a resistência elétrica utilizada no protótipo do projeto.



Figura 7.4: Resistência elétrica com isolamento de Kaowool.

O leito poroso do reator foi produzido com micro-esferas de alumina (Al_2O_3), de diâmetro de 5 mm (aproximadamente). As características do material utilizado como meio poroso foram mostradas na seção 3.4. Observamos uma elevada temperatura máxima de operação da Alumina como meio poroso (pouco abaixo de 2000 K).

A figura a seguir, mostra em detalhe as esferas de alumina utilizadas para a construção do meio poroso do protótipo do projeto.



Figura 7.5: Partículas de Al_2O_3 utilizadas como meio poroso do protótipo do projeto.

7.3. Instrumentos de Monitoramento e Controle

Para a instrumentação do reator, foram instalados rotômetros marca (*Dwyer* – modelo MMA-37) para o controle dos fluxos de água e de ar comprimidos que entram no interior do reator. Além disso, foi instalado um visor de nível de combustível dentro do reator, permitindo assim, uma visualização mais precisa da taxa de consumo de combustível na reação e evitando problemas com inundação ou falta de combustível dentro do reator. O controle do consumo de água e de glicerol pode também ser feito por meio de duas provetas graduadas instaladas na parte superior do sistema, para o armazenamento de água e glicerol de alimentação.

A medição da temperatura no interior do reator pode ser realizada por meio de termopares instalados ao longo do reator, facilitando o controle de temperatura no interior do reator.

A figura a seguir mostra os instrumentos de monitoramento de controle do protótipo construído.

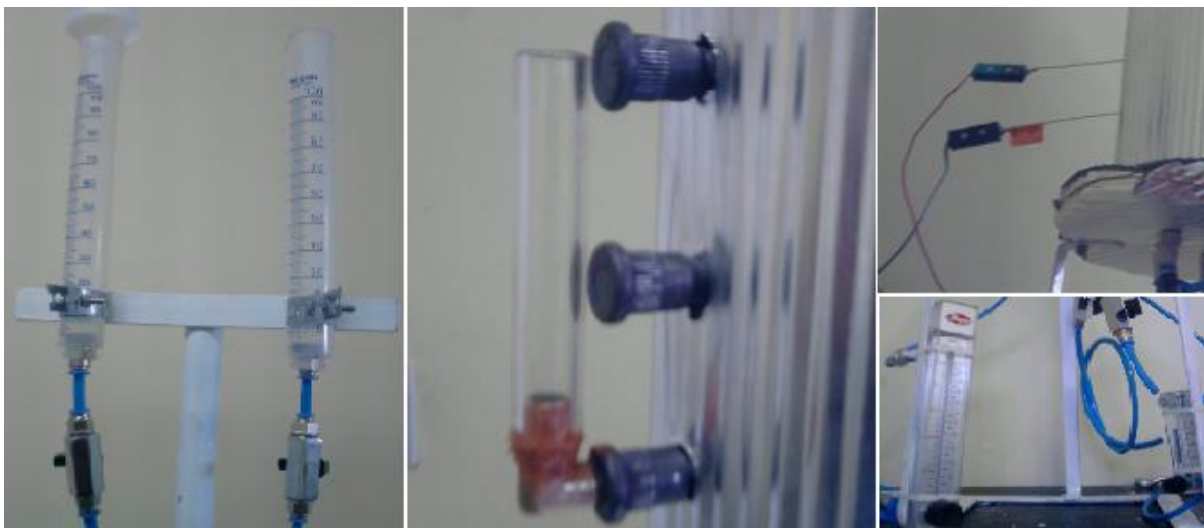


Figura 7.6: Instrumentos de monitoramento e controle.

7.4. Custo de Fabricação do Protótipo do Projeto

A proposta do projeto é fornecer um equipamento para o beneficiamento de hidrogênio por meio da reforma auto-térmica do glicerol em escala laboratorial. Por ser apenas um protótipo do projeto original, o aço utilizado para a estrutura do mesmo não possui um alto grau de nobreza em relação à operação em temperaturas muito elevadas (característica da combustão de filtração), porém uma espessa camada de isolamento térmico (Kaowool) o envolve interna e externamente, evitando assim possíveis danos ao material, e também barateando o protótipo. Excluindo o aço utilizado para a construção do protótipo, os demais materiais servirão de base para a construção do projeto original, pois suas especificações atendem exatamente ao planejado inicialmente.

A tabela abaixo mostra uma estimativa de custo da fabricação do aparato experimental. Abaixo não estão relacionados os custos de materiais que já existiam disponíveis no LACER e reagentes utilizados na reação.

Tabela 7.1: Custo de fabricação do protótipo do projeto.

Material	Quantidade	Tamanho (m ou m2)	Preço unitário (R\$)	Preço Total (R\$)
Válvula esfera mini	4	-	11,80	47,20
"T" PV	2	-	3,80	7,60
Conexão rápida de latão M.	6	-	3,25	19,50
Conexão rápida de latão F.	3	-	4,10	12,30
Tubo PV 8.00 x 1,25 azul manto	-	2,5	2,90	7,25
Conexão rápida de plástico 6	1	-	3,85	3,85
Conexão rápida de plástico 8	1	-	3,85	3,85
Cabo flexível 700 V	-	3	2,91	8,73
Proveta graduada 100 ml	2	-	8,80	17,60
Tubo de Aço 75 x 500 x 6 mm	1	-	45,00	45,00
Usinagem	-	-	-	120,00
Flange de aço 6 mm	-	-	25,00	25,00
Suporte para o reator	1	-	30,00	30,00
Suporte para água e glicerol	1	-	35,00	35,00
Cola branca	5	-	1,20	6,00
Parafusos	6	-	0,50	3,00
Isolamento metálico	-	1	12,00	12,00
cotovelo de cobre	1	-	35,00	35,00
Tubo de vidro (nível)	1	-	28,00	28,00
			Preço Total (R\$)	466,88

8. Ensaio em Laboratório

8.1. Testes Preliminares do Protótipo Preliminar

Após o término da construção do protótipo, foram iniciados alguns testes preliminares de reforma por oxidação parcial e pirólise do glicerol, com o intuito de estudar o comportamento do sistema, possíveis erros de construção e operação e determinação do perfil da temperatura ao longo do comprimento do reator.

Os testes foram realizados em um ambiente aberto, para que os gases de exaustão se difundissem rapidamente na atmosfera e assim não pudessem causar nenhum efeito nocivo à saúde dos pesquisadores.

8.1.1 Dificuldades Encontradas durante os testes experimentais

Durante o andamento dos testes em campo, foram encontradas algumas dificuldades relacionadas às condições de operação do reator.

Na ocorrência do primeiro teste, o fio resistivo se rompeu devido à alta corrente empregada na operação e a uma pequena área de dissipação de energia pela resistência que continha apenas 11 espiras no total, obrigando à fabricação de uma nova resistência para o reator com uma área mais que 2 vezes maior que a anterior, ou seja, com um total de 25 espiras.

No último teste realizado para a determinação do perfil de temperatura no interior do reator ao longo de seu comprimento, quando o sistema já se encontrava a aproximadamente 1000 °C foi injetado ar comprimido para uma tentativa de auto-ignição da reação de oxidação parcial, porém essa injeção de ar comprimido em excesso fez com que o sistema gerasse uma combustão descontrolada, ocasionando uma “mini-explosão” do sistema, danificando seriamente o isolamento do reator.

A figura a seguir mostra o estado do reator após a mini-explosão do mesmo.



Figura 8.1: Estado do reator após a mini-explosão durante experimento.

Após a investigação do ocorrido, decidiu-se instalar uma válvula agulha para a injeção de ar comprimido, com a finalidade de controlar de forma mais eficiente a admissão de ar comprimido no sistema, evitando assim, possíveis acidentes de igual ou pior proporção que o vivido.

8.1.2 Perfil de Temperatura do Protótipo em Operação

Dados de distribuição de temperaturas foram coletados durante a operação do reator com o auxílio de termopares e de um termômetro digital.

Os dados foram tratados com o objetivo de se determinar o perfil de temperatura do equipamento.

A figura a seguir mostra o perfil de temperatura ao longo do comprimento do protótipo.

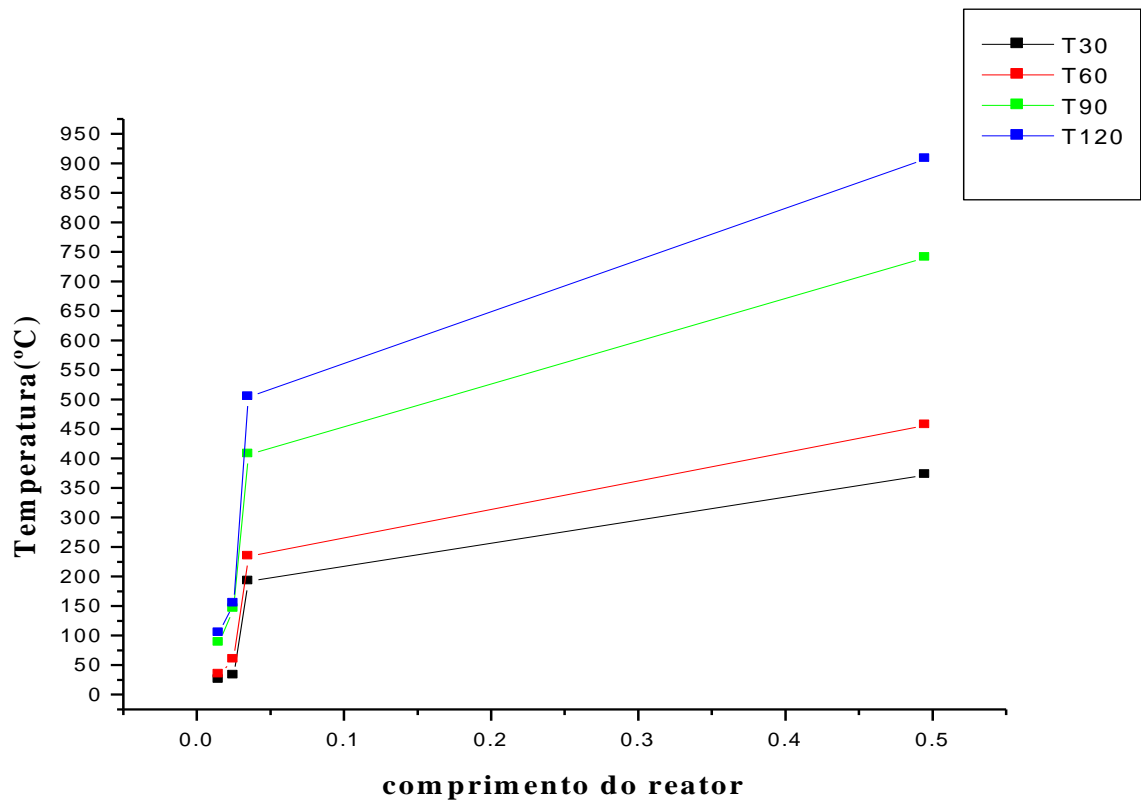


Figura 8.2: Perfil de temperatura ao longo do comprimento do protótipo para diferentes tempos de operação.

9. Conclusões e Perspectivas

Apesar de dificuldades encontradas no procedimento operacional e na ausência de um cromatógrafo para a coleta de dados de conversão de hidrogênio, conclui-se que os objetivos foram alcançados.

O protótipo construído se mostrou eficaz quanto às condições operacionais a que foi submetido.

A tecnologia da CMP foi avaliada de forma positiva quando aplicada ao glicerol como combustível, já que ficou comprovada que a reação se processou de forma intensa e ocorreu uma formação de hidrogênio e outros gases combustíveis, pela geração de uma mini-explosão no protótipo, sendo que ajustes adicionais de projeto precisam ser implementados.

Quanto à temperatura de operação do reator, um fato positivo foi que se conseguiu atingir uma temperatura bem elevada durante a operação do equipamento (acima de 950 °C) somente com a atuação da resistência elétrica, garantindo assim, a não formação de compostos tóxicos à saúde humana, como é o caso da acroleína e uma energia necessária para que ocorresse uma auto-ignição espontânea da reação de reforma auto-térmica glicerol.

O resultado das simulações foram satisfatórios para a reforma auto-térmica em comparação a oxidação parcial do combustível.

Uma continuação deste trabalho seria um estudo comparativo entre os resultados apresentados pelas simulações e uma análise dos gases de exaustão em um cromatógrafo para uma otimização do sistema de produção de hidrogênio.

10. Referências

BARCELLOS, W. M.; SVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A., **Low emission saturated steam boiler with reciprocal flow inert porous media combustor operating on ultralean natural gas/air mixtures**, Clean Air Conference, Lisbon, Portugal, 2003.

BARCELLOS, W. M.; SVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A., **A Combustão em meios porosos de fluxo recíproco aplicada ao desenvolvimento de caldeira de vapor de baixa emissão e alta eficiência**, I Seminário da Rede Gás Energia Tecnologia e Desenvolvimento, Petrobrás, Brasil, 2006.

BARCELLOS, W.M.; SVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A.; SOUZA, L.C.E.O.; AGUIAR, I.B.C.; **Hydrogen synthesis in a reciprocal flow porous reactor with energy extraction**, Proceedings of ECOS 2009 - 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Foz do Iguaçu, Paraná, Brazil (2009);

BABKIN, V. S., **Filtration combustion of gases, present state of affairs and prospects**, Pure and Applied Chemistry 65, 1993. pp. 335-344.

CONTARIN, F.; SVELIEV, A.V.; FRIDMAN, A.A.; KENNEDY, L.A.; **A Reciprocal Flow Filtration with Embedded Heat Exchangers: Numerical Study**, Int. J Heat and Mass Transfer (2003);

CONTARIN, F.; BARCELLOS, W. M.; SVELIEV, A. V.; KENNEDY, L. A., **Energy extraction from a porous media reciprocal flow burner with embedded heat exchangers**, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. pp. 949-961.

CONTARIN, F., **Porous medium reciprocal flow burner with heat extraction**, Thesis submitted for partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, 2001. 160 p.

CONTARIN, F.; BARCELLOS, W.M.; SVELIEV, A.V.; FRIDMAN, A.A.; KENNEDY, L.A.; **“A Porous Media Reciprocal Flow Burner with Embedded Heat Exchangers”**, Proceedings of ASME, Summer Heat Transfer Conference, Las Vegas, Nevada (2003);

DRAYTON, M.K.; SAVELIEV, A.V.; KENNEDY, L.A.; Fridman, A.A.; **Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures**, Proceedings of Combustion Institute 27, 1361-1367 (1998);

DEMIRBAS, A. **The importance of bioethanol and biodiesel from biomass**. **Energy Sources**, Part B: Economics, Planning and Policy, v 3, p. 177 – 185, 2008.

FREDDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; J. AM. Oil Chem. Soc. 1986, 63, 1598.

HOFFMANN, J. G.; ECHIGO, R.; YOSHIDA, H.; TADA, S., **Experimental study on combustion in porous media with a reciprocating system**, Combust. Flame, 111, 1997.

HANNAMURA, K.; ECHIGO, R., **Thermal structure of superadiabatic combustion in porous media**, Thermal Engineering Conference, 1993.

JACKOBSON, G.; KATHAGEN, F. W.; KLATT, M. Glycerol. In: **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: VCH, pp. 477 – 489, 1989.

KAVIANY, M.; **Principles of Heat Transfer in a porous Media**, Springer-Verlag, New York (1995);

KENNEDY, L. A.; FRIDMAN, A. A.; SAVELIEV, A. V., **Superadiabatic combustion in porous media: wave propagation, instabilities, new type of chemical reactor**, Fluid Mechanics Research 22, 1995. pp. 1-26.

KIRK-OTHMER, E. T.. Glycerol. In: American Society of Chemistry. Encyclopedia of C chemical technology. 5.ed.. New York: John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 10 out. 2010.

KENNEDY, L.A.; BINGUE, J.P.; SAVELIEV, A.V.; FRIDMAN, A.A.; FOUTKO, S.I.; **Chemical Structure of Methane/Air Filtration Combustion Waves For Fuel-Lean and Fuel-Rich Conditions**, Proceedings of the Combustion Institute, 28, 1431-1438 (2000);

LOPÉS, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. Glicerol. In: **Manual dos derivados de cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia**. Brasília: ABIPTI, cap. 5.4, PP. 393 – 397, 1999.

MÖBAUER S. et al. "Application of the porous burner technology in energy and heat engineering". V International Conference on Technologies for a Clean Air Environment, Lisbon, 1999

MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável; Tchê Química 2006, 3, 26.

MOTA, CLAUDIO J. A., SILVA, CAROLINA X. A. DA AND GONÇALVES, VALTER L. C. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova, v.32, nº3, p. 639 – 648, 2009.

MORRISON, L. R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York, pp. 921 – 932, 1994.

NACIONAL BIODIESEL BOARD; http://biodiesel.org/pdf_files/emissions.pdf

RUMMINGER, M. D.; DIBBIE, R. W.; HEBERLE, N. H.; CROSLEY, D. R., **Gas temperature above a radiant porous burner: comparison of measurements and model predictions**, Proceedings of Combustion Institute, 26, 1996. pp. 1755-1762.

ROBBINS, F. A.; ZHU, H.; JACKSON, G. S., **Transient modeling of combined catalytic combustion/CH₄ steam reforming**, Catalysis Today, 83, 2003. pp. 141-156.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., **Catalysis and large-scale conversion of natural gas**, Catalysis Today, 21, 1994. pp. 257-267.

ROSA, L.P. et al. **Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais**. Fontes Alternativas de Energia no Brasil. CENERGIA. 1a Ed. Editora Interciência. 515 p., 2003.

SUTTON, D., KELLEHER, B., ROSS, J., 2001. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology 73 (3), 155 –173.

URNS, S.R. An Introduction to Combustion, Concepts and Applications, McGraw-Hill, 1996.

TRIMIS, D.; DURST, F.; PICKENÄCKER, O.; PICKENÄCKER, K., **Porous Medium Combustor versus Combustion Systems with Free Flames**, ISSHTEEC '97, Guangzhou, China, 1997. pp. 339-345.

TYSON K. S., “Biodiesel R & D”, Montana Biodiesel Workshop, October 8, 2003.

ZHDANOK, S. A.; KENNEDY, L. A.; KOESTER, G., **Superadiabatic combustion of methane air mixtures under filtration in packed bed**, Combustion and Flame, 100, 1995. pp. 221-231.

ANEXOS

Figura A1: Equipe de estudantes pesquisadores envolvidos no projeto. Esquerda para a direita: Hilder (graduando eng. Química), José Rafael (graduando eng. Mecânica) e Rafael Parente (mestrando eng. mecânica).